

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284902

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C08J 5/12  
B29C 35/02  
B32B 25/08  
// B29K 19:00  
B29K105:16  
B29K105:24  
C08L 83:04

(21)Application number : 2001-401871

(71)Applicant : DAICEL DEGUSSA LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001

(72)Inventor : IKUTA TATSU  
KOMADA HAJIME  
ROKUTA MITSUTERU

(30)Priority

Priority number : 2001008070 Priority date : 16.01.2001 Priority country : JP

### (54) COMPOUND MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a compound material by directly and tightly bonding a molded article of a thermoplastic resin and a molded article of a vulcanized silicone rubber without applying an easy adhesion treatment.

**SOLUTION:** This compound material in which a resin member is bonding with a rubber member, is obtained by contacting the molded resin member composed of a thermoplastic resin with one of a molded rubber member of a rubber composition including a radical generating agent (organic peroxide or the like) active at the contacting face to the molded resin member and at least an unvulcanized silicone rubber and preformed body of the composition, and then forming and vulcanizing or curing. The thermoplastic resin includes a polyamide resin, a polyester resin, a PPE resin or the like. The unvulcanized rubber composition optionally includes a polyfunctional compound having a plurality of polymerizable groups.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284902

(P2002-284902A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>7</sup> (参考)
C 0 8 J 5/12	C F H	C 0 8 J 5/12	C F H 4 F 0 7 1
B 2 9 C 35/02		B 2 9 C 35/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/08		B 3 2 B 25/08	4 F 2 0 3
// B 2 9 K 19:00		B 2 9 K 19:00	
105:16		105:16	
審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-401871 (P2001-401871)	(71) 出願人	000108982 ダイセル・デグサ株式会社 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号
(22) 出願日	平成13年12月28日 (2001. 12. 28)	(72) 発明者	生田 達 兵庫県神戸市東灘区西岡本 5-6-23
(31) 優先権主張番号	特願2001-8070 (P2001-8070)	(72) 発明者	駒田 肇 兵庫県姫路市辻井 7-7-37
(32) 優先日	平成13年1月16日 (2001. 1. 16)	(72) 発明者	六田 充輝 兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-2-223
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100090686 弁理士 飯田 充生
		最終頁に続く	

## (54) 【発明の名称】 複合体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 易接着処理することなく、熱可塑性樹脂成形体と加硫シリコンゴム成形体とを直接的かつ強固に接合し、複合体を得る。

【解決手段】 熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物及び樹脂部材のうちの成形樹脂材と、この成形樹脂材との接触面においてラジカル発生剤 (有機過酸化化合物など) が活性であり、かつ少なくとも未加硫シリコンゴムを含むゴム組成物及びその予備成形体のうちの成形ゴム材とを接触させて成形するとともに前記成形ゴム材を加硫又は架橋させ、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を得る。熱可塑性樹脂には、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、PPE系樹脂などが含まれる。前記未加硫ゴム組成物には、複数の重合性基を有する多官能性化合物を含有させてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 未加硫シリコンゴム部材と、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合体であって、前記樹脂部材が、易接着処理することなく、ラジカル発生剤により加硫又は架橋した加硫シリコンゴム部材と接合している複合体。

【請求項2】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、及び熱可塑性エラストマーから選択された少なくとも一種である請求項1記載の複合体。

【請求項3】 熱可塑性樹脂が、脂肪族ポリアミド系樹脂

$$S = (C_{\text{HOMO},n})^2 / |E_s - E_{\text{HOMO},n}| + (C_{\text{LUMO},n})^2 / |E_s - E_{\text{LUMO},n}| \quad (1)$$

（式中、 $E_s$ 、 $C_{\text{HOMO},n}$ 、 $E_{\text{HOMO},n}$ 、 $C_{\text{LUMO},n}$ 、 $E$  は、いずれも半経験的分子軌道法MOPACPM3により算出された値であって、 $E_s$  はラジカル発生剤のラジカル軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{\text{HOMO},n}$  は熱可塑性樹脂の基本単位を構成する第n番目の水素原子又は硫黄原子の最高被占分子軌道（HOMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{\text{HOMO},n}$  は前記HOMOの軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{\text{LUMO},n}$  は前記n番目の水素原子又は硫黄原子の最低空分子軌道（LUMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{\text{LUMO},n}$  は前記LUMOの軌道エネルギー（eV）を示す）

【請求項5】 未加硫シリコンゴム及び熱可塑性樹脂のうち少なくとも一方の成分が、複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤を含有する請求項1記載の複合体。

【請求項6】 熱可塑性樹脂が、複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤を含有する請求項1記載の複合体。

【請求項7】 未加硫シリコンゴム及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤を含む請求項1記載の複合体。

【請求項8】 加硫シリコンゴム部材が、ラジカル発生剤と、複数の重合性基を有する多官能重合性化合物により加硫又は架橋している請求項1記載の複合体。

【請求項9】 未加硫シリコンゴムが、1分子当たり平均2個以上の不飽和結合を有する未加硫シリコンゴムである請求項1記載の複合体。

【請求項10】 未加硫シリコンゴムが、シリカを充填剤として含有する未加硫シリコンゴムである請求項1記載の複合体。

\* 脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系エラストマーから選択された少なくとも一種である請求項1記載の複合体。

【請求項4】 熱可塑性樹脂が、下記式（1）で表される軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子又は硫黄原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する熱可塑性樹脂である請求項1記載の複合体。

$$S = (C_{\text{HOMO},n})^2 / |E_s - E_{\text{HOMO},n}| + (C_{\text{LUMO},n})^2 / |E_s - E_{\text{LUMO},n}|$$

【請求項11】 シリカが、乾式シリカである請求項10記載の複合体。

【請求項12】 未加硫シリコンゴムが、下記（i）～（iii）のいずれかのシリコンゴムである請求項1記載の複合体。（i）複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤を含有し、かつ1分子あたり平均2個以上の不飽和結合を有するシリコンゴム（ii）シリカを含有し、かつ1分子あたり平均2個以上の不飽和結合を有するシリコンゴム（iii）複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤とシリカとを含有するシリコンゴム。

【請求項13】 ラジカル発生剤が有機過酸化化合物である請求項1記載の複合体。

【請求項14】 ラジカル発生剤の割合が、未加硫シリコン重量部に対して1～10重量部である請求項1記載の複合体。

【請求項15】 多官能重合性化合物の割合が、未加硫シリコン及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分100重量部に対して0.1～10重量部である請求項5記載の複合体。

【請求項16】 加硫助剤の割合が、未加硫シリコン及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分100重量部に対して0.1～30重量部である請求項7記載の複合体。

【請求項17】 熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、ラジカル発生剤と未加硫シリコンゴムを含むゴム組成物の加硫により形成された加硫シリコンゴム部材とが接合した複合体を製造する方法であって、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物及び樹脂部材のうち一方の成形樹脂材と、この成形樹脂材との接合面においてラジカル発生剤が活性であって、少なくとも未加硫のシリコンゴムを含むゴム組成物及びその予備成形体のうち一方の成形ゴム材とを接触させて成形するとともに前記

成形ゴム材を加硫又は架橋させ、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法。

【請求項18】 未加硫シリコンゴム及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、さらに複数の重合性基を有する重合性化合物で構成された加硫活性剤を含む請求項17記載の製造方法。

【請求項19】 未加硫シリコンゴム及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、さらに請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤を含む請求項17記載の製造方法。

【請求項20】 成形樹脂材と成形ゴム材との接触面に、複数の重合性基を有する重合性化合物で構成された加硫活性剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する請求項17記載の製造方法。

【請求項21】 成形樹脂材と成形ゴム材との接触面に、複数の重合性基を有する重合性化合物で構成された加硫活性剤と、請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤を含む塗布剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する請求項17記載の製造方法。

【請求項22】 熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、加硫シリコンゴム部材との接触面に、複数の重合性基を有する重合性化合物で構成された加硫活性剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法。

【請求項23】 熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、加硫シリコンゴム部材との接触面に、複数の重合性基を有する重合性化合物で構成された加硫活性剤と、請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤を含む塗布剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂とシリコンゴムとが一体に接合し、かつ機械部品、自動車部品などとして有用な複合体（又は複合部材）及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂成形部とゴム成形部とを複合一体化する方法として、接着剤を用いて樹脂成形部とゴム成形部とを接着する方法が知られている。しかし、接着剤を用いる方法は、工程が複雑で工程管理が煩雑であり、コストが高くなるだけでなく、必ずしも十分な接着性を得

られない。

【0003】一方、樹脂とゴムとが直接接合した複合体が提案されている。例えば、特開昭50-25682号公報には、ポリホルムアルデヒドやオレフィン重合体などの熱可塑性プラスチック成分と、この熱可塑性プラスチック成分と相溶性の加硫したゴム成分とを摩擦接触させてプラスチック表面を溶融し、プラスチック成分とゴム成分とを接触させたまま凝固させる複合体の製造方法が開示されている。

【0004】熱可塑性樹脂とゴムとの相溶性を利用して複合体を製造する方法として、特開昭61-204260号公報には、ポリフェニレンエーテル系樹脂と合成ゴムとを加硫系の存在下に熱処理する方法が開示されている。特開平9-124803号公報には、アクリロニトリル含有熱可塑性樹脂と、アクリロニトリル含有ゴムとを加熱密着させて複合部材を得ることが提案されている。

【0005】熱可塑性樹脂とゴムとの化学的な反応を利用して複合体を製造する方法として、特開平2-150439号公報、特開平3-133631号公報、特開平3-138114号公報には、ポリアミド系樹脂と、ゴム成分として、カルボキシル基又は酸無水物基含有ゴムと過酸化物と加硫活性剤とを含むゴム成分を用いることが提案されている。特開平8-156188号公報には、エポキシ基含有樹脂部材と、カルボキシル基又は酸無水物基含有ゴム部材とを密着させて加硫することにより複合部材を得ることが提案されている。

【0006】さらに、特定の添加剤を用いることにより複合体を得る方法として、特開平7-11013号公報には、ポリアミド成形体と、ゴムと過酸化物加硫剤とシラン化合物と必要により加硫活性剤とを含むゴムコンパウンドとを接触させて加硫する方法が開示されている。さらに、硬質成分として熱可塑性ポリエステルを用い、軟質成分として、ゴムと過酸化物加硫剤と二官能又は多官能マレイミドと必要により加硫活性剤とを含むゴム成分を用いること（特開平7-304880号公報）、ゴムと過酸化物加硫剤とシラン化合物と必要により加硫活性剤とを含むゴム成分を用いること（特開平7-166043号公報）が提案されている。

【0007】しかし、これらの方法では、熱可塑性樹脂およびゴムの種類が制限される。特に、反応性の乏しいシリコンゴムと熱可塑性樹脂との複合体を得ることは困難である。

【0008】特開平10-58605号公報には、基材フィルム（ポリエステルフィルムなど）、接着性改良剤として多官能性メタクリレートを含むゴムフィルム（シリコンゴム、エチレンプロピレン系ゴムなど）を積層して加硫することにより複合フィルムを得る方法において、基材フィルムの表面に接着性改良剤の含有量が多いゴムフィルム層を積層し、このゴムフィルム層に接

着性改良剤の含有量が少ないゴムフィルム層を積層する方法が開示されている。この文献には、コロナ放電処理又は易接着処理した基材フィルムの一の面に、接着性改良剤の含有量が大きなゴム溶液と、接着剤含有量の小さなゴム溶液とを順次塗布し、表面のゴムフィルムにカバーシートを積層し、高エネルギー線である電子線を照射した例が記載されている。

【0009】しかし、この方法では、高い密着力を得るためには、基材フィルムを表面処理する必要があるだけでなく、基材フィルムの表面に二層のゴムフィルム層を形成する必要がある。そのため、複合体の形態が二次元的な形態に制限され、熱可塑性樹脂成形体とゴム成形体との適用範囲が制限される。さらに、ゴム溶液を調製するためがあるため、複合フィルムの生産効率を向上できないだけでなく、塗布によりゴム層を形成しているため、厚みが大きく立体的なゴム成形体と樹脂成形体との接合に利用することが困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、熱可塑性樹脂の表面を易接着処理することなく、熱可塑性樹脂成形体とシリコンゴム成形体とが、直接的かつ強固に接合した複合体及びその製造方法を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、熱可塑性樹脂の成形体とゴム成形体との接着強度に優れ、かつ形状が三次元的な複合体及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題\*

$$S = (C_{\text{HOMO}})^2 / |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}| + (C_{\text{LUMO}})^2 / |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}| \quad (1)$$

(式中、 $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$  は、いずれも半経験的分子軌道法MOPAC PM3により算出された値であって、 $E_{\text{HOMO}}$  はラジカル発生剤のラジカル軌道エネルギー (eV) を示し、 $C_{\text{HOMO}}$  は熱可塑性樹脂の基本単位を構成する第n番目の水素原子又は硫黄原子の最高被占軌道 (HOMO) の分子軌道係数を示し、 $E_{\text{HOMO}}$  は前記HOMOの軌道エネルギー (eV) を示し、 $E_{\text{LUMO}}$  は前記n番目の水素原子の最低空分子軌道 (LUMO) の分子軌道係数を示し、 $E_{\text{LUMO}}$  は前記LUMOの軌道エネルギー (eV) を示す) 40

さらに、未加硫シリコンゴム及び熱可塑性樹脂のうち少なくとも一方の成分は、複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤を含有している。例えば、熱可塑性樹脂が、複数の重合性基を有する多官能性化合物 (複数の (メタ) アクリロイル基などの重合性基を有する重合性単量体など) を加硫活性剤として含有している。

【0016】また、未加硫シリコンゴム及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、前記軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素

\*を達成するため鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂で構成された成形体と、未加硫シリコンゴムと有機過酸化物とで構成されたゴム組成物とを接触させて加熱成形すると、熱可塑性樹脂成形体と加硫シリコンゴム成形体とを直接的に接合できること、さらに熱可塑性樹脂を特定の基準に基いて選択したり、未加硫シリコンゴムの種類又は処方を選択したり、有機過酸化物と共に多官能性 (メタ) アクリル系単量体と共存させると、熱可塑性樹脂成形体と加硫シリコンゴム成形体とを確実に容易に接合できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明の複合体は、未加硫シリコンゴムの加硫により生成した加硫シリコンゴム部材と、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合体であって、前記樹脂部材が、易接着処理することなく、ラジカル発生剤により加硫又は架橋した加硫シリコンゴム部材と接合している。上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリ (チオ) エーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、熱可塑性エラストマーなどが例示できる。

【0014】熱可塑性樹脂は、下記式(1)で表される軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子又は硫黄原子を一分子中に少なくとも平均2つ有している。

【0015】

原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物を加硫助剤として含有している。

【0017】また、未加硫シリコンゴムは、下記

(i) ~ (iii) のいずれかで構成してもよい。(i) 複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤を含有し、かつ1分子あたり平均2個以上の不飽和結合を有するシリコンゴム (ii) シリカを含有し、かつ1分子あたり平均2個以上の不飽和結合を有するシリコンゴム (iii) 複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤とシリカを含有するシリコンゴム本発明には、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、ラジカル発生剤と未加硫シリコンゴムを含むゴム組成物の加硫により形成された加硫シリコンゴム部材とが接合した複合体を製造する方法であって、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物及び樹脂部材のうち一方の成形ゴム材と、この成形樹脂材との接触面においてラジカル発生剤が活性であって、少なくとも未加硫のシリコンゴムを含むゴム組成物及びその予備成形体のうち一方の成形ゴム材とを接触させて成形するとともに前記成形ゴム材を加硫又は架橋させ、樹脂部

材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法も含まれる。

【0018】また、本発明には、前記成形樹脂材と前記成形ゴム材との接合面に、複数の重合性基を有する重合性化合物で構成された加硫活性剤（及び前記加硫助剤を含む塗布剤）を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法も含まれる。

【0019】さらに、本発明には、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、加硫シリコーンゴム部材との接合面に、複数の重合性基を有する重合性化合物で構成された加硫活性剤（及び前記加硫助剤を含む塗布剤）を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法も含まれる。

【0020】

【発明の実施の形態】〔樹脂部材〕樹脂部材を構成する熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、種々の樹脂が使用できる。特に、加硫活性剤と組み合わせる場合、幅広い範囲の熱可塑性樹脂を使用できる。

【0021】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂（ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂など）、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、熱可塑性エラストマーなどが例示できる。これらの熱可塑性樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。二種以上の熱可塑性樹脂を組み合わせる場合、樹脂組成物はポリマーアロイなどの複合樹脂組成物を形成してもよい。

【0022】（1）ポリアミド系樹脂

ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられ、通常、脂肪族ポリアミド系樹脂が使用される。脂肪族ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ジアミン成分（テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの $C_{4-6}$ アルキレンジアミン）と脂肪族ジカルボン酸成分（アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの炭素数4〜20程度のアルキレンジカルボン酸など）との縮合物（例えば、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612など）、ラクタム（ $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどの炭素数4〜20程度のラクタムなど）又はアミノカルボン酸（ $\omega$ -アミノウンデカン酸などの炭素数4〜20程度のアミノカルボン酸など）の単独又は共重合体（例えば、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12など）、これらのポリアミド成分が共重合したコポリアミド（例えば、ポリアミド6/11、ポリアミド6/12、ポリアミド66/11、ポリアミド66/12など）などが挙げられる。

【0023】脂環族ポリアミド系樹脂としては、前記脂肪族ジアミン成分及び/又は脂肪族ジカルボン酸成分の少なくとも一部として、脂環族ジアミン及び/又は脂環族ジカルボン酸を用いたポリアミドが挙げられる。脂環族ポリアミドには、例えば、前記脂肪族ジカルボン酸成分と脂環族ジアミン成分（シクロヘキレンジアミンなどの $C_{6-8}$ シクロアルキレンジアミン；ビス（アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2'-ビス（アミノシクロヘキシル）プロパンなどのビス（アミノシクロヘキシル）アルカン類など）との縮合体が含まれる。

【0024】芳香族ポリアミド系樹脂には、前記脂肪族ジアミン成分及び脂肪族ジカルボン酸成分のうち少なくとも一方の成分が芳香族成分であるポリアミド、例えば、ジアミン成分が芳香族成分であるポリアミド〔MXD-6などの芳香族ジアミン（メタキシレンジアミンなど）と脂肪族ジカルボン酸との縮合体など〕、ジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド〔脂肪族ジアミン（トリメチルヘキサメチレンジアミンなど）と芳香族ジカルボン酸（テフタル酸、イソフタル酸など）、ジカルボン酸成分及びジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド〔ポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）などの全芳香族ポリアミド（アラミドなど）など〕などが含まれる。

【0025】ポリアミド系樹脂には、さらに、ダイマー酸をジカルボン酸成分とするポリアミド、少量の多官能性ポリアミン及び/又はポリカルボン酸成分を用い、分岐鎖構造を導入したポリアミド、変性ポリアミド（N-アルコキシメチルポリアミドなど）も含まれる。

【0026】（2）ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂は、脂肪族ポリエステル系樹脂であってもよいが、通常、芳香族ポリエステル系樹脂、例えば、ポリ（アルキレン）アリレート系樹脂又は飽和芳香族ポリエステル系樹脂が使用される。芳香族ポリエステル系樹脂としては、ポリアルキレンアリレート系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリ $C_{6-10}$ アルキレンテレフタレート；このポリアルキレンテレフタレートに対応するポリ $C_{6-10}$ アルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレートなど）；1, 4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート（PCT））；ビスフェノール類（ビスフェノールAなど）と、芳香族ジカルボン酸（テフタル酸など）との重縮合により得られるポリアリレート系樹脂（例えば、ポリアリレート樹脂など）；全芳香族又は液晶性芳香族ポリエステル（例えば、パラオキシ安息香酸を用いた液晶性ポリエステルなど）などが含まれる。ポリエステル系樹脂は、アルキレンアリレート単位を主成分（例えば、50重量%以上）として含むポリエステルであってもよく、共重合成分には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールなどの

C<sub>24</sub> アルキレングリコール、ポリオキシC<sub>24</sub> アルキレングリコール、フタル酸、イソフタル酸などの非対称芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが例示できる。さらに、少量のポリオール及び/又はポリカルボン酸を用い、線状ポリエステルに分歧鎖構造を導入してもよい。

#### 【0027】(3) ポリ(チオ)エーテル系樹脂

ポリ(チオ)エーテル系樹脂には、ポリオキシアルキレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂(ポリチオエーテル系樹脂)、ポリエーテルケトン系樹脂が含まれる。ポリオキシアルキレン系樹脂としては、ポリオキシメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリオキシC<sub>14</sub> アルキレングリコールなどが含まれる。好ましいポリエーテル系樹脂には、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂及びポリエーテルケトン系樹脂が含まれる。

#### 【0028】(3a) ポリアセタール系樹脂

ポリアセタール系樹脂は、ホモポリマー(ホルムアルデヒドの単独重合体)であってもよく、コポリマー(トリオキサンと、エチレンオキサイド及び/又は1, 3-ジオキサランとの共重合体など)であってもよい。また、ポリアセタール系樹脂の末端は封鎖され安定化されている。

#### 【0029】(3b) ポリフェニレンエーテル系樹脂

ポリフェニレンエーテル系樹脂には、2, 6-ジメチルフェニレンオキサイドを主成分とする種々の樹脂、例えば、2, 6-ジメチルフェニレンオキサイドとフェノール類との共重合体、スチレン系樹脂をブレンド又はグラフトした変性樹脂などが含まれる。

#### 【0030】(3c) ポリスルフィド系樹脂(ポリチオエーテル系樹脂)

ポリスルフィド系樹脂は、ポリマー鎖中にチオ基(-S-)を有する樹脂であれば特に限定されない。このような樹脂としては、例えば、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリジスルフィド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリケトンスルフィド樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂などが例示できる。また、ポリスルフィド系樹脂は、ポリ(アミノフェニレンスルフィド)のようにアミノ基などの置換基を有している。好ましいポリスルフィド系樹脂はポリフェニレンスルフィド樹脂である。

#### 【0031】(3d) ポリエーテルケトン系樹脂

ポリエーテルケトン系樹脂には、ジハロゲンベンゾフェノン(ジクロロベンゾフェノンなど)とジヒドロベンゾフェノンとの重縮合により得られるポリエーテルケトン樹脂、ジハロゲンベンゾフェノンとヒドロキノンとの重縮合により得られるポリエーテルエーテルケトン樹脂な

どが例示できる。

#### 【0032】(4) ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂としては、脂肪族ポリカーボネート系樹脂であってもよいが、通常、芳香族ポリカーボネート系樹脂、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物(ビスフェノールA、ビスフェノールSなどのビスフェノール化合物など)と、ホスゲン又は炭酸ジエステル(ジフェニルカーボネートなどのジアルキルカーボネート、ジメチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートなど)との反応により得られる芳香族ポリカーボネートなどが使用できる。

#### 【0033】(5) ポリイミド系樹脂

ポリイミド系樹脂には、熱可塑性ポリイミド系樹脂、例えば、芳香族テトラカルボン酸又はその無水物(ベンゾフェノンテトラカルボン酸など)と、芳香族ジアミン(ジアミノジフェニルメタンなど)との反応で得られるポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂などが含まれる。

#### 【0034】(6) ポリスルホン系樹脂

ポリスルホン系樹脂には、ジハロゲンジフェニルスルホン(ジクロロジフェニルスルホンなど)とビスフェノール類(ビスフェノールA又はその金属塩など)との重縮合により得られるポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂(商品名: RADEL)などが例示できる。

#### 【0035】(7) ポリオレフィン系樹脂

ポリオレフィン系樹脂には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ(メチルペンテン-1)などのオレフィンの単独又は共重合体、オレフィンと共重合性単量体との共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0036】好ましいポリオレフィン系樹脂には、プロピレン含量が50重量%以上(特に75~100重量%)のポリプロピレン系樹脂、例えば、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン共重合体などが含まれる。また、ポリオレフィン系樹脂は結晶性であるのが好ましい。

#### 【0037】(8) ハロゲン含有ビニル系樹脂

ハロゲン含有ビニル系樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体などの塩素含有ビニル系樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと共重合性単量体との共重合体などのフッ素含有ビニル系樹脂などが例示できる。好ましいハ

ロゲン含有ビニル系樹脂は、フッ素含有ビニル系樹脂(例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなど)である。

#### 【0038】(9) スチレン系樹脂

スチレン系樹脂としては、スチレン系単量体の単独又は共重合体(ポリスチレン、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体など)、スチレン系単量体と共重合性単量体との共重合体(スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体(MS樹脂など)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体など)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS))などが挙げられる。

#### 【0039】(10) (メタ)アクリル系樹脂

(メタ)アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル系単量体の単独又は共重合体、(メタ)アクリル系単量体と共重合性単量体との共重合体などが挙げられる。(メタ)アクリル系単量体には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>1-10</sub>アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>6-10</sub>シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>6-10</sub>アリールエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシC<sub>1-10</sub>アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸グリジリルなどが挙げられる。共重合性単量体には、酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニル系単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体などが挙げられる。

#### 【0040】(11) ポリウレタン系樹脂

ポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネート類とポリオール類と必要により鎖伸長剤との反応により得ることができる。ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂族ジイソシアネート類、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネートなどの芳香脂族ジイソシアネート類などが例示できる。ジイソシアネート類として、アルキル基(例えば、メチル基)を主鎖又は環に置換した化合物を使用してもよい。

【0041】ジオール類としては、ポリエステルジオール(アジピン酸などのC<sub>6-12</sub>脂族ジカルボン酸成分、

エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンテングリコールなどのC<sub>2-10</sub>脂族ジオール成分、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどのC<sub>4-10</sub>ラクトン成分などから得られるポリエステルジオールなど)、ポリエーテルジオール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加体など)、ポリエステルエーテルジオール(ジオール成分の一部として上記ポリエーテルジオールを用いたポリエステルジオール)などが利用できる。

【0042】さらに、鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオールの他、ジアミン類も使用できる。ジアミン類としては、脂族ジアミン類、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタンなどの炭素数2~10程度の直鎖又は分岐鎖状アルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレントペンタミン、ジプロピントリアミンなどの直鎖又は分岐鎖状ポリアルキレンポリアミンなど；脂環族ジアミン類、例えば、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなど；芳香族ジアミン類、例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアニジフェニルメタンなどが例示できる。

#### 【0043】(12) 熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー(ポリアミドを硬質相とし、脂族ポリエーテルを軟質相とする共重合体)、ポリエステル系エラストマー(ポリアルキレンアレートと硬質相とし、脂族ポリエーテルと脂族ポリエステルを軟質相とする共重合体)、ポリウレタン系エラストマー(短鎖グリコールのポリウレタンを硬質相とし、脂族ポリエーテルと脂族ポリエーテルを軟質相とする共重合体、例えば、ポリエステルウレタンエラストマー、ポリエーテルウレタンエラストマーなど)、ポリスチレン系エラストマー(ポリスチレンブロックを硬質相とし、ジェン重合体ブロック又はその水素添加ブロックを軟質相とするブロック共重合体)、ポリオレフィン系エラストマー(ポリスチレン又はポリプロピレンを硬質相とし、エチレン-プロピレンゴムやエチレン-プロピレン-ジェンゴムを軟質相とするエラストマー、結晶化度の異なる硬質相と軟質相とで構成されたオレフィン系エラストマーなど)、ポリ塩化ビニル系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどが含まれる。脂族ポリエーテルとしては、(ポリ)オキシC<sub>2-10</sub>アルキレングリコール類(例えば、(ポリ)オキシエチレングリコール、(ポリ)オキシ



リメチレングリコール、(ポリ)オキシプロピレングリコール、(ポリ)オキシテトラメチレングリコール、特にポリオキシエチレングリコール)などが使用でき、脂肪族ポリエステルとしては、ポリウレタン系樹脂の項で述べたポリエステルジオールなどが使用できる。これらの熱可塑性エラストマーは単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0044】熱可塑性エラストマーがブロック共重合体であるとき、ブロック構造は特に制限されず、トリブロック構造、マルチブロック構造、星形ブロック構造などであってよい。

【0045】好ましい熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマーが含まれる。

【0046】また、本発明では、樹脂部材を構成する熱可塑性樹脂として、ラジカル発生剤に対して高い活性を示す複数の水素原子(活性水素原子)又は硫黄原子(活性硫黄原子)(以下、これらの水素原子及び硫黄原子を活性原子と称することがある)を有する樹脂を用いてもよい。このような熱可塑性樹脂では、加硫活性剤を用い

$$S = (C_{\text{HOMO},a})^2 / |E_r - E_{\text{HOMO},a}| \quad (1)$$

(式中、 $E_r$ 、 $C_{\text{HOMO},a}$ 、 $E_{\text{HOMO},a}$ 、 $C_{\text{LUMO},a}$ 、 $E$ は、いずれも半経験的分子軌道法MOPACPM3により算出された値であって、 $E$ はラジカル発生剤のラジカルの軌道エネルギー(eV)を示し、 $C_{\text{HOMO},a}$ は熱可塑性樹脂の基本単位を構成する第n番目の水素原子又は硫黄原子の最高被占分子軌道(HOMO)の分子軌道係数を示し、 $E_{\text{HOMO},a}$ は前記HOMOの軌道エネルギー(eV)を示し、 $C_{\text{LUMO},a}$ は前記n番目の水素原子又は硫黄原子の最低空分子軌道(LUMO)の分子軌道係数を示し、 $E_{\text{LUMO},a}$ は前記LUMOの軌道エネルギー(eV)を示す)

式(1)のMOPACPM3とは、分子軌道法(MO)の一つである。分子軌道法は分子の電子状態を論ずる近似法のひとつであり、Huckel法などの経験的方法、Huckel法の近似を高めた半経験的方法、厳密に計算のみで分子軌道関数を求める非経験的方法の3つに大別できる。近年、コンピュータの発達に伴い、半経験的方法および非経験的方法が主な方法になっている。分子軌道法は、分子構造とその化学反応性を関係づける最も有力な方法のひとつである。例えば、日本科学技術文獻情報データベース(JOIS)における分子軌道法に関する登録件数は、キーワードを「分子軌道法」として検索した場合、約53000件(期間：1980年～2000年5月)である。MOPACPM3は、前記半経験的方法の一つであるNDDO(Neglect of Diatomic Differential Overlap)法の改良な方法である。

【0048】MOPACPM3は、主として有機化合物

\*なくともシリコンゴムと樹脂部材との接合強度を向上できる。すなわち、熱可塑性樹脂は、ラジカル発生剤の種類に応じて選択してもよく、例えば、下記式(1)で表される軌道相互作用エネルギー係数Sが一定値(例えば、0.006、好ましくは0.008)以上の活性原子を有していてもよい。好ましい活性原子の軌道相互作用エネルギー係数Sは、0.006～0.06、好ましくは0.007～0.05(特に0.01～0.045)程度である。この活性原子の数は、活性原子を有する官能基の結合部位(末端、分枝鎖や主鎖など)に依存し、例えば、熱可塑性樹脂の一分子中、平均2個以上(2～10000個程度)、好ましくは平均2.5個以上(2.5～5000個程度)、さらに好ましくは平均3個以上(3～1000個程度)である。熱可塑性樹脂一分子中の活性原子の数は、通常、2～100(好ましくは2.5～50、さらに好ましくは3～25、特に3～20)程度である。このような条件を満たす熱可塑性樹脂を選択すると、ゴム成分の加硫に際して、架橋反応がゴム成分と熱可塑性樹脂成分との界面においても進行し、両者が強固に接合される。

$$【0047】 \quad S = (C_{\text{HOMO},a})^2 / |E_r - E_{\text{HOMO},a}| + (C_{\text{LUMO},a})^2 / |E_r - E_{\text{LUMO},a}|$$

の反応について考察する目的で用いられており、多くの文献や書籍[「分子軌道法MOPACガイドブック」(平野恒夫、田辺俊俊、海文堂、1991年)、「三訂・量子化学入門」(米沢貞次郎他著、化学同人、1983年)、「計算化学ガイドブック」(大澤映二他訳、Tim Clark著、丸善、1985年)]などで解説されている。

【0049】式(1)での基本単位とは、高分子の末端と、1～3個程度の繰返単位とで形成したモデル的な分子構造を意味する。すなわち、MOPACPM3で高分子化合物について計算する場合、分子を構成する原子の数が多すぎるため、分子そのものを対象として計算するのが困難である。そのため、高分子の末端と、2～3個程度の繰返し単位とで形成した分子構造モデル(基本単位)を対象にして計算を行ってもよい。例えば、ポリブチレンテトラマー(PBT)の分子構造(繰返単位)は、一般に、化学式 $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O)-$ で表されるが、前記式(1)では、基本単位を、便宜的に $HO-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH$ として計算してもよい。

【0050】式(1)の軌道相互作用エネルギー係数Sは、反応性指数と称される場合もあり、種々の書籍等に定義され、解説されており、化学反応性を論じる場合に、極めて一般的に用いられるパラメータである。例えば、「入門フロンティア軌道論」(72頁、山辺信一、塩垣都士著、講談社サイエンティフィック、1989

年)には、軌道相互作用エネルギー係数 $S$ は、「2つの軌道が相互作用するとき、(a)エネルギー差が小さければ小さいほど、(b)重なりが大きければ大きいほど、相互作用が強くなる」という考え方を表した式であることが記載されている。式(1)は、ノーベル賞を受賞した坂井博士が1954年に発表したsuperdelocalizability( $S_r$ )の考え方に基いており(「分子軌道法を使うために」、71頁、井本徳、化学同人、1986年参照)、 $S_r$ の考え方が式(1)と同様な式が、様々な書籍や文献において導出されている。

【0051】ここで重要なことは、分子軌道法が分子構造とその化学反応性を論じるにあたって既に広く認知された方法であるということである。従って、式(1)で定義される軌道相互作用エネルギー係数 $S$  [1/eV]は、単なる概念的な数値ではなく、材料を特定するためのパラメータや物性値(分子量、官能基など)と同様の意味合いを有する数値である。

【0052】なお、ラジカル発生剤のラジカルの軌道エネルギー $E_r$  (eV)は、ラジカルの分子構造に基づいて、MOPACPM3により計算するのが好ましいが、ラジカル発生剤の種類に基づいて、便宜上、所定の値を用いてもよい。例えば、ラジカル発生剤が有機過酸化物では $E_r = -8$  eV、アゾ化合物では $E_r = -5$  eV、硫黄を除く硫黄含有有機化合物では $E_r = -6$  eVとして計算してもよい。

【0053】軌道相互作用エネルギー係数 $S$ が一定値(例えば、0.006)以上である水素原子(活性水素原子)としては、ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合、アミノ( $-NH_2$ )基(例えば、末端アミノ基)、イミノ( $-NH-$ )基(例えば、主鎖又は末端イミノ基)、アミド結合の $-NH-$ 基など、メルカプト( $-SH$ )基、メチル( $-CH_3$ )基、メチレン( $-CH_2-$ )基(電子吸引性基に隣接するメチレン基、すなわち活性メチレン基)、メチリジ( $-CH=$ )基(主鎖又は末端のメチリジ基)などの水素原子が挙げられる。

【0054】また、軌道相互作用エネルギー係数 $S$ が一定値(例えば、0.006)以上である硫黄原子(活性硫黄原子)としては、ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合、チオ基( $-S-$ )、メルカプト( $-SH$ )基、アルキルチオ基(メルチオ基、エチルチオ基などのC<sub>1</sub>-アルキルチオ基など)、スルフィニル基( $-SO-$ )などの硫黄原子が挙げられる。

【0055】前記メチル基としては、例えば、アルキレン鎖、シクロアルキレン鎖又は芳香族環に結合するメチル基、酸素原子に結合するメチル基(メトキシ基のメチル基)などが例示できる。メチレン基としては、例えば、(ポリ)オキシメチレン単位、(ポリ)オキシエチレン単位などの(ポリ)オキシアルキレン単位の酸素原子に隣接するメチレン基の他、アミノ基やイミノ基などの窒素原子に隣接するメチレン基などが例示できる。メ

チリジ基としては、例えば、アミノ基又はイミノ基に隣接する $\alpha$ -位のメチリジ基、例えば、アミノシクロアルキル基のアミノ基に対する $\alpha$ -位のメチリジ基などが例示できる。

【0056】熱可塑性樹脂は、一分子中に平均で複数(例えば、2個以上)の活性原子を有していればよい。すなわち、活性原子を有する熱可塑性樹脂は、一般に、単一分子ではなく、構造や鎖長などがいくらか異なる多数の分子の混合物である。そのため、全ての分子が複数の活性原子を有している必要はなく、予想される主たる複数の基本単位について計算したとき、一分子あたり平均の活性原子の数が平均2以上であればよい。例えば、繰返単位 $-(NH-(CH_2)_x-NH-C(=O)-(CH_2)_y-C(=O)-)$ を有するポリマー(ポリアミド66)に含まれる活性水素原子の数は、モデル基本単位 $NH_2-(CH_2)_x-NH-C(=O)-(CH_2)_y-C(=O)-OH$ に基づいて計算でき、ラジカル発生剤が有機過酸化物のとき、末端 $NH_2$ 基の2つの水素原子が活性水素原子(すなわち、 $S \geq 0.006$ )である。この場合、ポリアミド66について一分子中の活性水素原子の平均数 $N$ は、集合体としてのポリマー(ポリアミド66)の末端 $NH_2$ 基と末端 $COOH$ 基との比率により下記式(2)に基づいて算出できる。

【0057】 $N = 2 \times A$

(式中、 $A$ は一分子中の平均の末端 $NH_2$ 基の数を示す)

例えば、末端 $NH_2$ 基/末端 $COOH$ 基 $= 1/1$ (モル比)の場合、一分子中の末端 $NH_2$ 基の数 $A = 1$ 個、一分子中の活性水素原子の数 $N = 2$ 個である。また、末端 $NH_2$ 基/末端 $COOH$ 基 $= 1/2$ (モル比)の場合、一分子中の末端 $NH_2$ 基の数 $A = 2/3$ 個、一分子中の活性水素原子の数 $N = 4/3$ 個である。

【0058】なお、樹脂が異なる活性原子数を有する複数の樹脂で構成された混合樹脂である場合、混合樹脂の活性原子数は、各樹脂が有する活性原子数の平均値で表すこともできる。つまり、混合樹脂を構成する各樹脂の基本単位から活性原子数を個別に算出し、各樹脂の重量割合をもとにして活性原子数の平均を算出することにより、混合樹脂の見かけ上の活性原子数を算出できる。例えば、混合樹脂が、前記 $N = 2$ 個のポリアミド66

(A)と、前記 $N = 4/3$ 個のポリアミド66(B)とで構成され、(A)/(B) $= 1/1$ (重量比)である場合、混合樹脂一分子中の活性原子数は、 $N = 5/3$ 個とみなすことができる。また、混合樹脂が、前記 $N = 2$ 個のポリアミド66(A)と、全末端がカルボキシル基(つまり $N = 0$ 個)であるポリアミド66(C)とで構成され、(A)/(C) $= 3/1$ (重量比)である場合、混合樹脂一分子中の活性原子数は、 $N = 3/2$ 個とみなすことができる。

【0059】このような活性原子を有する熱可塑性樹脂

は、一分子中に複数の活性原子を有する限り特に制限されず、幅広い範囲の樹脂、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂（ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂など）、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、熱可塑性エラストマーなどが含まれる。また、前記複数の活性原子を備えていない樹脂であっても、活性原子を導入することにより、ゴム部材との接合強度の高い熱可塑性樹脂に改質できる。

【0060】なお、活性原子を有する熱可塑性樹脂の分子量は、特に限定されないが、分子中に複数の上記活性原子を有するポリマーであっても、その分子量が増大するに従って、樹脂中の活性原子の濃度が相対的に低下し、樹脂とゴム間の架橋速度、密度が低下し、結果として接合に対する活性原子の寄与が低下する場合がある。そのため、樹脂の分子量は低い方が有利である。本発明において、樹脂の分子量は、通常、数平均分子量30000～400000、好ましくは5000～100000、より好ましくは5000～50000であり、例えば、8000～20000程度である。

【0061】ポリアミド系樹脂としては、前記（1）ポリアミド系樹脂の項に記載の樹脂などが挙げられる。ポリアミド系樹脂において、例えば、末端アミノ基の水素原子や、末端アミノ基に対して $\alpha$ -位の炭素原子に結合する水素原子、アミド結合の-NH-基に隣接する炭素原子に結合する水素原子（メチレン基の水素原子やメチリジン基の水素原子など）、特に末端アミノ基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0062】ポリアミド系樹脂において、末端NH<sub>2</sub>基と末端COOH基との割合は、特に限定されず、例えば、末端アミノ基の水素原子と $\alpha$ -炭素位の水素原子とで活性水素原子を構成する場合、末端アミノ基/末端カルボキシル基=10/90～100/0（モル比）程度、好ましくは20/80～100/0（モル比）程度、さらに好ましくは25/75～100/0（モル比）程度の範囲から選択できる。また、末端アミノ基の水素原子だけで活性水素原子を構成する場合、末端アミノ基/末端カルボキシル基=50/50～100/0（モル比）程度、好ましくは60/40～100/0（モル比）程度、さらに好ましくは70/30～100/0（モル比）程度であってもよい。

【0063】ポリエステル系樹脂としては、前記（2）ポリエステル系樹脂の項に記載の樹脂、特に、ポリアルキレンアレート系樹脂、飽和芳香族ポリエステル系樹脂が挙げられる。

【0064】芳香族ポリエステル系樹脂が前記活性原子を所定の濃度で有しない場合、活性原子を有する変性化合物で変性した変性ポリエステル系樹脂（例えば、アミノ基及びオキシアルキレン基から選択された少なくとも一種を有する芳香族ポリエステル系樹脂）を用いてもよ

い。活性原子、特に、活性水素原子を有する化合物としては、ポリアミン類（脂肪族ジアミン類、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノノヘプタン、1,8-ジアミノオクタンの炭素数2～10程度の直鎖又は分岐鎖アルキレンジアミンなど；脂族族ジアミン類、例えば、イソホロレンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなど；芳香族ジアミン類、例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアニゾフェニルメタンなど）、ポリオール類（例えば、（ポリ）オキシエチレングリコール、（ポリ）オキシトリメチレングリコール、（ポリ）オキシプロピレングリコール、（ポリ）オキシテトラメチレングリコールなどの（ポリ）オキシC<sub>n</sub>-アルキレングリコール類など）などが例示できる。変性は、例えば、ポリエステル樹脂と変性化合物とを加熱混合し、アミド化、エステル化又はエステル交換反応を利用して行うことができる。ポリエステル系樹脂の変性の程度は、前記化合物中の活性水素原子の量に応じて、ポリエステル系樹脂の官能基（ヒドロキシル基又はカルボキシル基）1モルに対して、例えば、変性化合物0.1～2モル、好ましくは0.2～1.5モル、さらに好ましくは0.3～1モル程度であってもよい。エステル交換反応に用いる場合、（ポリ）オキシC<sub>n</sub>-アルキレングリコール類の使用量は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して1～50重量部程度、好ましくは5～30重量部程度であってもよい。

【0065】ポリエステル系樹脂では、通常、（ポリ）オキシアルキレン単位の水素原子に隣接するメチレン基の水素原子が活性水素原子を構成し、変性ポリエステル系樹脂では、通常、末端アミノ基の水素原子や、末端アミノ基に対して $\alpha$ -位の炭素原子に結合する水素原子、アミド結合の-NH-基に隣接する炭素原子に結合する水素原子（メチレン基の水素原子やメチリジン基の水素原子など）、特に末端アミノ基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0066】ポリ（チオ）エーテル系樹脂としては、前記（3）ポリ（チオ）エーテル系樹脂の項に記載の樹脂のうち、ポリオキシアルキレン系樹脂（特に、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂）が挙げられる。

【0067】ポリアセタール系樹脂では、例えば、オキシメチレン単位の水素原子、末端を封鎖したアルコキシ基（特にメトキシ基）の水素原子、特にオキシメチレン単位の水素原子が、ポリフェニレンエーテル系樹脂では、例えば、ベンゼン環に結合するメチル基の水素原子が、ポリスルフィド系樹脂では、例えば、主鎖中のチオ基がそれぞれ活性原子を構成する。

【0068】ポリオレフィン系樹脂としては、前記

(7) ポリオレフィン系樹脂の項に記載のポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。なお、ポリオレフィン系樹脂では、例えば、ポリオレフィンの主鎖を構成するメチレン基の水素原子、前記主鎖から分岐するメチル基の水素原子などが活性水素原子を構成する。

【0069】ポリウレタン系樹脂としては、前記(1) ポリウレタン系樹脂の項に記載の樹脂などが挙げられる。なお、ポリウレタン系樹脂では、例えば、ジソシアネート類の主鎖又は環に結合するアルキル基の水素原子(特に、ベンジル位の水素原子)、ポリオール類やポリオキシアルキレングリコールのアルキレン基の水素原子、鎖伸長剤のアミノ基の水素原子などが活性水素原子を構成する。

【0070】熱可塑性エラストマーとしては、前記(12) 熱可塑性エラストマーの項に記載の樹脂などが挙げられる。なお、熱可塑性エラストマーでは、例えば、軟質相を構成するオキシアルキレン単位の水素原子が活性水素原子を構成してもよい。

【0071】活性原子を有する熱可塑性樹脂に親して、熱可塑性樹脂が前記活性原子を所定の濃度で含有しない場合には、前記活性原子(又はアミノ基、オキシアルキレン基、メルカプト基など)を導入した変性樹脂として使用すればよい。このような熱可塑性樹脂(活性原子を所定の濃度で有しない樹脂)としては、例えば、ビニル重合系樹脂[前記(10)(メタ)アクリル系樹脂の項に記載の樹脂(ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体(MS樹脂)など)、前記

(9) スチレン系樹脂の項に記載の樹脂(ポリスチレン; AS樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体などのスチレン共重合体; HIPS、ABS樹脂などのスチレン系グラフト共重合体など)、ハロゲン含有単量体の単独又は共重合体(ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン共重合体などの前記(8)ハロゲン含有ビニル系樹脂の項に記載の樹脂など)、ビニル系樹脂(ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど)、縮合系樹脂

[前記(4)ポリカーボネート系樹脂の項に記載の樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂など)、前記(5)ポリイミド系樹脂の項に記載の樹脂、前記

(6) ポリスルホン系樹脂の項に記載の樹脂(ポリエーテルスルホン系樹脂など)、前記(3d) ポリエーテルケトン系樹脂の項に記載の樹脂(ポリエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂など)、前記(2) ポリエステル系樹脂の項に記載のポリアリーレート系樹脂など]が例示できる。

【0072】前記ビニル重合系樹脂では、例えば、ビニル単量体と(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基又は酸無水物基含有単量体との共重合により、ビニル重合系樹脂にカルボキシル基又は酸無水物基を導入し、必要によりチオニクロライドと反応させ

て酸クロライド基を生成させ、アンモニア、モノ置換アミン類(モノアルキルアミン、モノアリールアミンなど)や前記例示のジアミン類と反応させてアミノ基を導入することにより変性樹脂を生成させてもよい。さらに、(ポリ)オキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートや(ポリ)オキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレートを前記ビニル単量体と共重合したり、ビニル重合系樹脂にグラフト重合することにより、活性水素原子を導入して変性してもよい。

【0073】さらに、ビニル重合系樹脂だけでなく縮合系樹脂でも、カルボキシル基又は酸無水物基含有単量体を樹脂にグラフト重合させて、樹脂にカルボキシル基又は酸無水物基を導入し、前記と同様にして、必要によりチオニクロライドと反応させて酸クロライド基を生成させ、アンモニア、モノ置換アミン類や前記例示のジアミン類と反応させてアミノ基を導入して変性してもよい。

【0074】前記樹脂部材は、前記樹脂(1)~(13)のうち、活性原子数の少ない(又は含有しない)樹脂で構成してもよく、前記活性原子を所定の濃度で含有する熱可塑性樹脂で構成してもよく、前記活性原子の少ない樹脂と所定の活性原子を有する樹脂とを互いに組み合わせて構成してもよい。

【0075】活性原子を有する熱可塑性樹脂の割合は、樹脂成分全体に対して、30~100重量%、好ましくは50~100重量%、さらに好ましくは80~100重量%程度であってもよい。

【0076】樹脂部材を形成するための樹脂組成物は、種々の添加剤、例えば、フィラー又は増粘剤、安定剤(紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤)、着色剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤などを含んでいてもよい。

【0077】[シリコーンゴム部材] 本発明のシリコーンゴム部材は、加硫又は架橋可能なシリコーン系ゴムと加硫剤又は架橋剤としてのラジカル発生剤とで構成される。上記シリコーン系ゴムは、式： $R_nSiO_{(4-n)/2}$  で表される単位で構成されたオルガノポリシロキサンである。式中、Rは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの $C_{1-6}$ アルキル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化 $C_{1-6}$ アルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などの $C_{2-10}$ アルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの $C_{6-12}$ アリール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの $C_{5-6}$ シクロアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などの $C_{6-12}$ アリール-アルキル基、アルキル基などが挙げられる。式中、係数nは1,9,2,1程度である。好ましくはRは、メチル基、フェニル基、アルケニル基(ビニル

基など)、フルオロC<sub>4</sub> アルキル基である。

【0078】シリコーンゴムの分子構造は、通常、直鎖状であるが、一部分岐構造を有してもよく、分岐鎖状であってもよい。シリコーンゴムの主鎖は、例えば、ジメチルポリシロキサン鎖、メチルビニルポリシロキサン鎖、メチルフェニルポリシロキサン鎖、これらのシロキサン単位の共重合体鎖〔ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体鎖、ジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合体鎖、ジメチルシロキサン-メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体鎖、ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合体鎖など〕で構成できる。シリコーンゴムの両末端は、例えば、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、シラノール基、トリC<sub>4</sub> アルコキシシリル基などであってもよい。

【0079】このようなシリコーン系ゴムには、高温加硫型H TV (High Temperature Vulcanizable) の図形ゴムに限らず、室温加硫型R TV (Room Temperature Vulcanizable) 又は低温加硫型L TV (Low Temperature Vulcanizable) シリコーンゴムの液状又はペースト状ゴムも含まれる。

【0080】シリコーンゴム(Q)のうち図形ゴムには、例えば、メチルシリコーンゴム(MQ)、ビニルシリコーンゴム(VMQ)、フェニルシリコーンゴム(PMQ)、フェニルビニルシリコーンゴム(PVMQ)、フッ化シリコーンゴム(FVMQ)などが含まれる。これらのシリコーンゴムは単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。

【0081】シリコーンゴムの選択は、樹脂/シリコーンゴム複合体の用途に応じて選択できるが、樹脂部材とゴム部材との高い接合強度を得るには、未加硫のシリコーンゴムを構成するシリコーンゴム1分子当たりの不飽和結合の数が平均2個以上(例えば、2~10個)、好ましくは2.5~7個、より好ましくは2.5~5個(例えば、2.5~4個)程度であってもよい。不飽和結合の数が多すぎるとゴムの硬度が高くなりすぎ、2個未満では、熱可塑性樹脂の種類(例えば、活性原子濃度の低い樹脂など)によっては十分な接合強度が得られない場合がある。

【0082】シリコーンゴム組成物中のポリオルガノシロキサンとしては、二重結合濃度が2~540ミリモル/Kg、好ましくは3~300ミリモル/Kg、さらに好ましくは4~100ミリモル/Kg程度のポリオルガノシロキサンが使用される。ポリオルガノシロキサンは、単一のポリオルガノシロキサンで構成してもよく、複数のポリオルガノシロキサンの混合物(例えば、重合度が異なる複数のポリマーの混合物)であってもよい。

【0083】複数のポリオルガノシロキサンを用いる場合、上記二重結合の濃度は、混合物を構成する複数のポ

リオルガノシロキサンの二重結合濃度と組成割合などから算出できる。ポリオルガノシロキサンの平均重合度は、適当に選択でき、重合度の低いポリオルガノシロキサンでは、例えば、平均重合度3~500、好ましくは3~200程度であってもよく、重合度の高いポリオルガノシロキサンでは、例えば、平均重合度500~12000、好ましくは1000~7000程度であってもよい。重合度の異なる複数のポリオルガノシロキサンを用いる場合、低重合度のポリオルガノシロキサンと高重合度のポリオルガノシロキサンとの割合は、加硫により生成するシリコーンゴム硬化物の特性の点から、前者/後者(重量比)=1/99~50/50、好ましくは1/99~10/90、さらに好ましくは2/98~7/93程度である。

【0084】さらに、シリコーンゴム組成物において、しばしば、ケイ素原子に直接結合した水素原子を一分子中に2個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを添加することがある。このポリオルガノハイドロジェンシロキサンの添加量は、主たる成分であるポリオルガノシロキサン100重量部に対して、4重量部以下(例えば、0.1~4重量部)、好ましくは3重量部以下、さらに好ましくは2重量部以下である。

【0085】なお、シリコーン系ゴムは必要により他のゴムと組み合わせる用いてもよい。このようなゴムとしては、例えば、ジエン系ゴム〔NR、IR、IIR、BR、CRなどのジエン系単量体の重合体; NBR、NCR、NIRなどのアクリロニトリル-ジエン共重合体; SBR、SCR、SIRなどのスチレン-ジエン共重合体など〕、オレフィン系ゴム〔EPM、EPDM、ポリオクテン系ゴムなど〕、アクリル系ゴム〔アクリル酸アルキルエステルを主成分とするゴム、例えば、アクリル酸アルキルエステルと塩基含有架橋性単量体との共重合体ACM、アクリル酸アルキルエステルとアクリロニトリルとの共重合体ANM、アクリル酸アルキルエステルとカルボキシル基及び/又はエポキシ基含有単量体との共重合体、エチレン/アクリル系ゴムなど〕、フッ素系ゴム〔フッ化ビニリデンとパーフルオロプロペンと必要により四フッ化エチレンとの共重合体FKM、四フッ化エチレンとプロピレンとの共重合体、四フッ化エチレンとパーフルオロメチルビニルエーテルとの共重合体FFKMなど〕、ウレタン系ゴム〔ポリエステル型ウレタンエラストマー、ポリエーテル型ウレタンエラストマーなど〕、エポキシロビリンゴム(エポキシロビリン単重合体CO、エポキシロビリンとエチレンオキサイドとの共重合体ECO、アリルグリシジルエーテルをさらに共重合させた共重合体など)、クロソホン化ポリエチレン、プロピレンオキッドゴム(GPO)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EAM)、ポリノルボルネンゴム、及びこれらの変性ゴム(カルボキシル化スチレンブタジエンゴム(X-SBR)、カルボキ

シル化ニトリルゴム (X-NBR)、カルボキシル化エチレンプロピレンゴム (X-EP(D)M) などのカルボキシル基又は酸無水物基を有する酸変性ゴムなど) などがある。

【0086】(ラジカル発生剤) ラジカル発生剤は、前記シリコーンゴムを加硫(又は架橋)するだけでなく、熱可塑性樹脂と加硫シリコーンゴムとを接合させる。ラジカル発生剤としては、前記熱可塑性樹脂の種類に応じて、種々のラジカル発生剤が使用でき、例えば、有機過氧化物、アゾ化合物などから選択できる。前記ラジカル発生剤は単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0087】有機過酸化物としては、過酸化ジアシル類（ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、4-クロロベンゾイルパーオキシド、2、4-ジクロロベンゾイルパーオキシドなど）、過酸化ジアルキル類（ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2、5-ジ-*t*-ブチルパーオキシド）-2、5-ジメチルヘキサノ-1、1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3、3、5-トリメチルクロロヘキサン-2、5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-2、5-ジメチルヘキサン-1、3-ビス（*t*-ブチルパーオキシソプロピル）ベンゼンジメチルパーオキシドなど）、過酸化アルキル類（*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2、5-ジメチルヘキサン-2、5-ジヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジヒドロパーオキシドなど）、アルキルパーオキシド類（エチルメチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1、1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3、3、5-トリメチルシクロヘキサンなど）、過酸エステル類（過酢酸-*t*-ブチル、過ヒバリン酸-*t*-ブチルなど）などが挙げられる。アゾ化合物には、アゾイソブチロニトリルなどが含まれる。

【0088】樹脂部材とゴム部材との接合において光照射が可能であれば、ラジカル発生剤として光重合開始剤も利用される。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン又はその誘導体（3, 3'-ジメチルベンゾ-4-メトキシベンゾフェノン、4-ジメチルベンゾフェノン）など、アルキルフェニルラジカル又はその誘導体（アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジエチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルラジカル、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（モルホリノフェニル）-プロパン）など、アントラキノン又はその誘導体（2-メチルアントラキノンなど）、チオキサントロン又はその誘導体（2-クロロチオキサントロン、アルキルチオキサントロンなど）、ベンゾインエーテル又はその誘導体（ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルなど）、ホスフィンオキシド又はその誘導体など）が示される。さらに、ラジカル発生剤には、過流酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム）

ど) も含まれる。

【0089】これらの化合物のうち好ましいラジカル発生剤は有機過酸化物である。

【0090】ラジカル発生剤の割合は、未加硫シリコンゴム100重量部に対して、例えば、0.5～15重量部程度の範囲から選択でき、通常、1～10重量部程度、好ましくは1～8重量部（例えば、2～7重量部）程度である。

【0091】（加硫活性化剤）本発明では、ラジカル発生剤による接着の効率を高めるため、ラジカル発生剤と共に加硫活性化剤（硬化剤などと呼ばれる場合もある）を用いて加硫性とする。加硫活性化剤は、ゴムの加硫を促進するのみならず、ゴム分子と樹脂分子との架橋を促進し、ゴム部材と樹脂部材の接合をより容易にする。例えば、熱可塑性樹脂がポリウレthaneエーテル系樹脂であるとき、ラジカル発生剤と加硫活性化剤とを組み合わせて用いると、樹脂部材と加硫ゴム部材との間で架橋反応が進行し、両者を確実にかつ強固に結合できる。なお、加硫活性化剤は、ゴムの加硫促進とゴムと樹脂との間の架橋形成に必要な量が存在すればよく、必要以上の高加はゴムの物性の低下を招く場合があるので、適正な添加量は適宜に選択できる。

【0092】前記加硫活性剤としては、炭素-炭素二重結合（重性不飽和結合）を有する有機化合物（例えば、ビニル系単量体（ジビニルベンゼンなど）、アクリル系単量体（ジアリルフタレート、トリアリルメスフェート、トリアリル（イソ）シアレートなど）、（メタ）アクリル系単量体など）、マレミド系化合物などが挙げられる。これらの加硫活性剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。加硫活性剤としては、通常、2以上の複数の重性不飽和結合を有する多官能性の加硫活性剤が使用される。

【0093】(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、二官能性(メタ)アクリレート類〔エチレンジグリコール(メタ)アクリレート、プロピレンジグリコール(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどのC<sub>30</sub>-アルキレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ジブロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレンジグリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリC<sub>3</sub>-アルキレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのC<sub>3</sub>-アル

キレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレートなど、三官能性又は多官能性(メタ)アクリレート類[グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなど]などが例示できる。

【0094】複数のマレイミド基を有するマレイミド化合物は、ポリアミンと無水マレイン酸との反応により得ることができる。マレイミド系化合物には、例えば、芳香族ビスマレイミド(N, N' - 1, 3-フェニレンジマレイミド、N, N' - 1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N' - 3-メチル-1, 4-フェニレンジマレイミド、4, 4'-ビス(N, N' - マレイミド)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(N, N' - マレイミド)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(N, N' - マレイミド)ジフェニルエーテルなど)、脂肪族ビスマレイミド(N, N' - 1, 3-プロピレンジマレイミド、N, N' - 1, 4-テトラメチレンジマレイミドなど)などが例示できる。

【0095】好ましい加硫活性剤は、一分子中に複数(例えば、2~6個、特に3~6個程度)の炭素-炭素二重結合(重合性不飽和結合)を有する化合物、例えば、トリアリル(イソ)シアヌレート、二官能乃至多官能性(メタ)アクリレート(特に三官能性又は多官能性(メタ)アクリレート)、芳香族マレイミド化合物などが含まれる。

【0096】なお、加硫活性剤は、通常、複数の重合性不飽和結合(ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基など)を有する場合が多い。例えば、ポリエステル系樹脂とゴムとの組み合わせにおいて、マレイミド化合物よりも、ビニル、アリル又は(メタ)アクリロイル基を複数有する不飽和化合物を用いる場合が多い。

【0097】本発明において加硫活性剤の添加は必須ではない。例えば、熱可塑性樹脂を構成する分子の活性原子の数或使用するシリコーンゴムの種類によっては、加硫活性剤が存在しなくても両部材の接合は可能である。しかし、多くの場合、ゴム部材と樹脂部材とを確実に接合するため、加硫活性剤を添加する方が有利である。加硫活性剤は、未加硫ゴム(又は未加硫ゴム組成物)及び熱可塑性樹脂(又は樹脂組成物)のうち少なくともいずれか一方の成分に添加すればよく、双方の成分に添加してもよい。加硫活性剤は、通常、少なくとも未加硫ゴムに添加する場合が多い。特に、少なくとも熱可塑性樹脂(又は樹脂組成物)に加硫活性剤を添加することにより、幅広い範囲のゴム部材と樹脂部材とを確実に接合できる。加硫活性剤の使用量は、使用する加硫活性剤の種

類や、未加硫ゴム及び/又は熱可塑性樹脂によって異なるが、通常、熱可塑性樹脂とゴムとの接合を促進可能な量、例えば、ゴム及び樹脂から選択された少なくとも一方の成分100重量部に対して、加硫活性剤0.1~1.0重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度、さらに好ましくは0.1~3重量部程度の範囲から選択できる。例えば、加硫活性剤が多価アルコールのメタクリル酸エステルである場合、加硫活性剤の添加量は、ゴム又は樹脂100重量部に対して0.1~1.0重量部程度、好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部、実用的には0.1~1.9重量部(例えば0.5重量部や1.0重量部)である。また、ゴムと熱可塑性樹脂の双方に添加する場合、熱可塑性樹脂に対する添加量は少量であってもよく、熱可塑性樹脂100重量部に対して、加硫活性剤0.1~7重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度、さらに好ましくは0.1~3重量部程度であってもよい。

【0098】加硫活性剤は、種類にもよるが、過剰に添加すると、ゴム部材又は樹脂部材の物性に大きな影響を及ぼす場合がある。例えば、ゴム成分への添加にあっては、加硫ゴムの硬度が設計値より高くなるか高くなり、ゴム部材の長期的な物性値、例えば、耐候性が大幅に低下するなどの障害が発生する。また、樹脂成分への添加にあっては、樹脂部材の形成に伴ってゲルなどが発生し、適切な成形が困難となったり、樹脂部材の機械強度が低下する。さらには、添加された加硫活性剤が樹脂部材から渗出(マイグレート)する場合がある。

【0099】従って、加硫活性剤の添加は、ゴム成分への添加であっても、樹脂成分への添加であっても、被添加材(ゴム又は樹脂)100重量部に対して10重量部を超えることは好ましくなく、5重量部以上の添加は注意を要し、事前に被添加材への影響を検討する必要がある。被添加材への影響に特段の配慮をすることなく、ゴム部材と樹脂部材との十分な接合強度を得るには、加硫活性剤の添加量は、被添加材がゴムの場合、ゴム100重量部に対して、2重量部以下、例えば、0.1~1.9重量部(例えば、0.5~1.9重量部)程度であり、被添加材が樹脂の場合、樹脂100重量部に対して、5重量部以下、例えば、0.1~5重量部(例えば、3~5重量部)程度である。

【0100】なお、加硫活性剤をゴムに添加する場合、ラジカル発生剤と加硫活性剤との割合は、例えば、前者/後者=0.3/1~2.0/1(例えば、0.5/1~2.0/1)(重量比)程度、好ましくは0.4/1~1.5/1(例えば、1/1~1.5/1)(重量比)程度、さらに好ましくは0.5/1~1.0/1(例えば、2/1~1.0/1)(重量比)程度であってもよい。

【0101】なお、前述するように、加硫活性剤は、必ずしもゴム組成物及び/又は樹脂組成物に配合する必要はなく、ゴム部材及び/又は樹脂部材の接合面に塗布し

てもよい。

【0102】(加硫助剤)本発明では、接着の効率を高めるため、さらに加硫助剤を用いてもよい。ゴムや樹脂の種類によっては、加硫助剤を添加することにより、ゴム部材と樹脂部材との接合をより強固にできる。加硫助剤は、未加硫ゴム(又は未加硫ゴム組成物)及び熱可塑性樹脂(又は樹脂組成物)のうち少なくともいずれか一方の成分に添加すればよく、双方の成分に添加してもよい。加硫助剤は、通常、未加硫ゴムに添加することが多い。

【0103】加硫助剤は、樹脂やゴムの種類に応じて選択でき、例えば、活性水素原子を有する熱可塑性樹脂のオリゴマー(例えば、前記ポリアミド系樹脂のオリゴマー、前記ポリエステル系樹脂のオリゴマーなどの数平均分子量100~1000程度のオリゴマーなど)、ポリアミン類(例えば、前記活性原子を有するポリエステル系樹脂の項に記載のポリアミン類など)、ポリオール類(例えば、前記活性原子を有するポリエステル系樹脂の項に記載のポリオール類など)、多価カルボン酸又はその酸無水物、複数のアルデヒド基を有する化合物、エポキシ化合物、窒素含有樹脂(アミノ樹脂など)、メチロール基又はアルコキシメチル基を有する化合物、ポリイソシアネートなどが例示できる。これらの加硫助剤は、単独で又は2種以上を組合せて使用してもよい。

【0104】好ましい加硫助剤は、前記式(1)で表される活性原子のうち、活性水素原子を一分子中に平均2個以上有する化合物、例えば、前記熱可塑性樹脂のオリゴマー(例えば、前記ポリアミド系樹脂のオリゴマー、前記ポリエステル系樹脂のオリゴマーなど)、前記ポリアミン類などが例示できる。

【0105】加硫助剤の割合は、例えば、ゴム及び/又は樹脂100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~15重量部程度である。

【0106】なお、後述するように、加硫助剤は、必ずしもゴム組成物及び/又は樹脂組成物に配合する必要はなく、ゴム部材及び/又は樹脂部材の接合面に塗布してもよい。

【0107】(他の添加剤)前記シリコーンゴム組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、フィラー、可塑剤又は軟化剤、共加硫剤、老化防止剤(熱老化防止剤、オゾン化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など)、粘着付与剤、加工助剤、滑剤、着色剤、発泡剤、分散剤、難燃剤、帯電防止剤などを配合してもよい。

【0108】前記フィラー(又は補強剤)には、例えば、粉状フィラー又は補強剤(マイカ、クレー、タルク、ケイ酸類、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、フェライトなど)、繊維状フィラー又は補強剤(レーヨン、ナイロン、ビニロン、ア

ラミドなどの有機繊維、炭素繊維、ガラス繊維などの無機繊維)などが含まれる。

【0109】シリコーンゴムに補強剤として添加される最も一般的なフィラーはシリカ粉末である。一般的に使用されるシリカ粉末には、湿式で製造される湿式シリカと、乾式で製造される乾式シリカの二種に大別される。本発明に適するシリカ粉末は、乾式シリカであり、乾式シリカを用いると、樹脂部材とゴム部材との高い接合強度が得られ易い。湿式シリカの場合、シリカ粉末中に含まれる水分が樹脂部材とゴム部材間の架橋を阻害するものと考えられる。但し、湿式シリカであっても致命的にゴム部材と樹脂部材の接合を阻害するものではなく、使用する樹脂や使用するシリコーンゴムの種類、加硫活性剤の種類やその使用量、成形条件などにより、湿式シリカであっても使用できる場合がある。乾式シリカと湿式シリカとの混合使用なども許容される。

【0110】フィラーの含有量は、ゴム100重量部に対して、例えば、0~300重量部程度、好ましくは0~200重量部程度、さらに好ましくは0~100重量部程度であってもよい。

【0111】本発明において、好ましい態様は次の通りである。

【0112】熱可塑性樹脂:

(1) 加硫活性剤を含有する熱可塑性樹脂  
(2) 所定の濃度で活性原子を有する熱可塑性樹脂。この樹脂は加硫活性剤を含有していてもよい。

【0113】シリコーンゴム:

(3) 複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤を含有し、かつ1分子あたり平均2個以上の不飽和結合を有するシリコーンゴム  
(4) シリカを含有し、かつ1分子あたり平均2個以上の不飽和結合を有するシリコーンゴム

(5) 複数の重合性基を有する多官能重合性化合物で構成された加硫活性剤とシリカとを含有するシリコーンゴム。

【0114】なお、上記熱可塑性樹脂及びシリコーンゴムのうち、少なくとも一方の成分には加硫助剤を添加してもよい。

【0115】[複合体の製造方法]本発明では、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物と、未加硫シリコーンゴムとラジカル発生剤とで構成された未加硫ゴム組成物とを組み合わせることで、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と加硫シリコーンゴムで構成されたゴム部材とを確実かつ強固に接合できる。特に、樹脂部材を易接着処理(コロナ放電処理などの表面活性化処理や易接着性コート層の形成)することなく、前記樹脂部材とゴム部材とを強固に接合できる。さらに、二次元的形態に限らず、三次元的形態であっても、樹脂部材とゴム部材とが強固に結合した複合体を得ることができる。

【0116】本発明の方法では、熱可塑性樹脂で構成さ



れた樹脂部材と、ラジカル発生剤と未加硫シリコンゴムとを含むゴム組成物の加硫により形成された加硫シリコンゴム部材とを接合させることにより樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する。前記複合体は、成形樹脂材と成形ゴム材とを接触させて成形するとともに前記成形ゴム材を加硫又は架橋させることにより製造できる。

【0117】なお、前記成形樹脂材は、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物であってもよく、予め成形された樹脂部材（又は樹脂成形体）などであってもよい。また、前記成形ゴム材は、前記成形樹脂材との接触面においてラジカル発生剤が活性であって、少なくとも未加硫のシリコンゴムを含有していれば特に限定せず、未加硫のシリコンゴム組成物であってもよく、一部が加硫又は架橋されたゴム予備成形体などであってもよい。

【0118】すなわち、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物（好ましくは、少なくとも前記加硫活性剤を含む樹脂組成物）と、未加硫シリコンゴムとラジカル発生剤とで構成された未加硫ゴム組成物（好ましくは、さらに少なくとも前記加硫活性剤を含む未加硫ゴム組成物）とを接触させて成形するとともに前記未加硫ゴム組成物を加硫又は架橋させ、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造してもよい。

【0119】また、ラジカル発生剤が失活せず活性である限り、樹脂部材（又は樹脂成形体）及びゴム部材（ゴム成形体）のうち少なくとも一方の部材は予め成形されていてもよい。例えば、（１）熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材に、未加硫ゴム組成物を接触させ、未加硫ゴム組成物を成形とともに加硫又は架橋させることにより、複合体を製造してもよく、（２）ゴム組成物が予備加硫又は架橋して成形されたゴム予備成形体に、前記樹脂組成物を接触させ、樹脂組成物を成形することにより複合体を製造してもよく、（３）熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材に、ゴム組成物が加硫又は架橋して成形されたゴム予備成形体を接触させることにより複合体を製造してもよい。なお、前記ゴム予備成形体は、ラジカル発生剤が少なくとも成形樹脂材との接触面において活性であればよく、ラジカル発生剤が残存したゴム予備成形体などであってもよい。

【0120】より具体的には、本発明の方法には、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とをそれぞれ成形しながら、成形過程で樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とを接触又は合流させて、樹脂部材と加硫ゴム部材とを接合又は接着する方法（一段階法）、予め成形された樹脂部材と未加硫ゴム組成物とを接触させ、未加硫ゴム組成物を成形しながら加硫又は架橋させて、樹脂部材と加硫ゴム部材とを接合又は接着する方法（二段階法）、予め成形された樹脂部材と、未加硫ゴム組成物を途方まで成形（一部加硫又は架橋）したゴム予備成形体とを接触させ、ゴム予備成形体をさらに加硫又は架橋させて、樹脂部材と加硫

ゴム部材とを接合又は接着する方法（三段階法）などが含まれる。

【0121】好ましい方法には、一段階法および二段階法（特に、二段階法）が含まれる。一段階法では、例えば、慣用の多色成形機（多色射出成形機、多層押出機など）を利用し、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とをそれぞれ溶融混練しつつ所定形状の成形型に射出又は押出成形し、未加硫ゴムを成形過程又は成形後に加硫又は架橋することにより複合成形体を得ることができる。なお、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物との接触界面領域では、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とが異なしているともよい。

【0122】また、二段階法において、樹脂部材の成形には、慣用の成形機（射出成形機、押出成形機、熱プレス成形機など）が使用でき、ゴム部材の成形には、慣用の成形機（射出成形機、プレス成形機、トランスファ成形機、押出成形機など）が使用できる。例えば、複合体の形状に対応する型（又はキャビティ）に樹脂部材を収容し、この樹脂部材に対して未加硫ゴム組成物を射出又は押出し、未加硫ゴム組成物を加硫又は架橋することにより、加硫ゴム部材と樹脂部材とを接着してもよい。また、複合体が二次元的な板状を有する板状又はシート状部材である場合、前記型（又はキャビティ）を用いることなく、樹脂部材に対して板状又はシート状未加硫ゴム組成物を積層し、加硫又は架橋させることにより複合体を製造してもよい。なお、樹脂部材（又は樹脂組成物）と未加硫ゴム組成物とを接触（密着など）する場合、未加硫ゴム組成物中の揮発性成分やガス成分を除去するため、熱プレス成形や射出成形などを利用して、適宜加圧してもよく、減圧雰囲気下で加圧成形してもよい。

【0123】加硫又は架橋温度は（又はゴム部材と樹脂部材との接合温度）は、例えば、70～250℃、好ましくは100～200℃、さらに好ましくは130～170℃程度の範囲から選択できる。ゴム部材と樹脂部材との接合面に作用する成形圧力は、例えば、0～350 MPa、好ましくは1～150 MPa、さらに好ましくは2～200 MPa程度の範囲から選択できる。

【0124】なお、複合体の製造において、未加硫シリコンゴム及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、加硫活性剤（例えば、前記複数の重合性基を有する重合性化合物など）や加硫助剤（例えば、前記活性水素原子を十分分子に平均2個以上有する化合物など）を含有してもよい。

【0125】また、前記のように、加硫活性剤は、通常、未加硫ゴム組成物（又はゴム部材）に配合されるが、本発明の方法には、前記成形樹脂材と前記成形ゴム材との接触面（又は接合面）に、少なくとも前記加硫活性剤（必要によりさらに前記加硫助剤）を介在させて加硫成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製

造する方法も含まれる。

【0126】さらに、本発明の方法には、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、加硫ゴム部材との接合面（又は接合面）に、少なくとも加硫活性化剤（必要によりさらに前記加硫助剤）を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とを接合し、複合体を製造する方法も含まれる。好ましい方法では、前記熱可塑性樹脂の成形部材と前記未加硫ゴム組成物の成形部材との組合せ、すなわち、前記熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、少なくともラジカル発生剤と未加硫ゴムとで構成された未加硫

ゴム組成物からの加硫ゴム部材とを組み合わせてもよい。

【0127】さらに、樹脂部材と加硫ゴム部材との接合面には、塗布などにより、少なくとも加硫活性化剤（必要によりさらに前記加硫助剤）を含む塗布剤を介在させてもよく、またラジカル発生剤と加硫活性化剤（必要によりさらに前記加硫助剤）とで構成されたラジカル活性な塗布剤を介在させてもよい。樹脂部材と加硫ゴム部材との接合面又は接合面での塗布剤の量は、例えば、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度、特に $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度であってもよい。

【0128】前記塗布剤を介在させて樹脂部材と加硫ゴム部材とを加熱（特に加熱加压）することにより、樹脂部材と加硫ゴム部材とが接合一体化した複合体が得られる。加熱温度及び圧力は、前記加硫又は架橋の温度及び圧力と同様の範囲から選択できる。

【0129】このようにして得られた複合体は、加硫によりゴム部材と樹脂部材とが著しく高い強度で接合している。そのため、熱可塑性樹脂の特性とゴムの特性とを有効に発現でき、種々の用途、例えば、機械部品としてのシーリングパッキン、電機部品としてのスイッチ部品、自動車用部品、防振ゴム、バルブ、電気プラグ、メガネなどの種々の部材として有利に利用できる。

【0130】

【発明の効果】本発明では、熱可塑性樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫シリコーンゴム（特に1分子中に平均2個以上の不飽和結合を有するシリコーンゴム、加硫活性化剤を含むシリコーンゴム、補強剤としてのシリカ（特に乾式シリカ）粉末を含むシリコーンゴムなど）とを組合せるため、接着剤を用いた熱可塑性樹脂の表面を表面処理することなく、熱可塑性樹脂成形体とシリコーンゴム成形体とを、直接的かつ強固に接合できる。また、熱可塑性樹脂の成形体とゴム成形体との接着強度に優れており、二次元的形態に限らず、三次元的形態の複合体も容易に製造できる。

【0131】

【実施例】以下に、実施例に基づいて発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例では、以下の樹脂組成物及びゴム組成物を用いた。

【樹脂組成物（A）～（J）】

樹脂組成物 A1～A6

熱可塑性樹脂としてポリアミド612（ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の重縮合物）を用い、下記の樹脂組成物（A1～A6）を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0132】 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$   
樹脂組成物（A1）：

ポリアミド612（ $\text{NH}_2$ 末端/COOH末端＝9/1（モル比））単独

（調製方法）：ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸との塩80重量％水溶液に所定量のヘキサメチレンジアミンを添加し、窒素置換したオートクレーブ中で加压（ $1.7.5 \text{ kg/cm}^2$ ）下で加熱（ $220^\circ\text{C}$ ）し、窒素ガスと共に系内の水分を4時間要して系外に排出した。その後1時間を要して徐々に昇温（ $275^\circ\text{C}$ ）し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻し、冷却後、ポリアミド612を得た。得られたポリマーは分子量（ $M_n$ ）約20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率＝9/1であった。このポリマーを単独で樹脂組成物（A1）とした。

【0133】樹脂組成物（A2）：

ポリアミド612（ $\text{NH}_2$ 末端/COOH末端＝9/1（モル比））50重量％

カーボン短繊維50重量％

（調製方法）：樹脂組成物（A1）と同重量のカーボン繊維を2軸押出機で混練し樹脂組成物（A2）とした。

【0134】樹脂組成物（A3）：

ポリアミド612（ $\text{NH}_2$ 末端/COOH末端＝9/1（モル比））12重量％

ソフトフェライト 88重量％

（調製方法）：樹脂組成物（A1）100重量部とソフトフェライト733重量部をニーダーを用いて混練し樹脂組成物（A3）とした。

【0135】樹脂組成物（A4）：

ポリアミド612（ $\text{NH}_2$ 末端/COOH末端＝1/1（モル比））単独

（調製方法）：ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の塩80重量％水溶液を窒素置換したオートクレーブ中で加压（ $1.7.5 \text{ kg/cm}^2$ ）下で加熱（ $220^\circ\text{C}$ ）し、窒素ガスと共に系内の水分を4時間要して系外に排出した。その後1時間を要して徐々に昇温（ $275^\circ\text{C}$ ）し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド612を得た。得られたポリマーは、分子量（ $M_n$ ）20000～25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率＝1/1であった。このポリマーを単独で樹脂組成物（A4）とした。

【0136】樹脂組成物（A5）：

ポリアミド 6 12 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 3 / 7 (モル比)) 単独

(調製方法) : 樹脂組成物 (A 1) と次の樹脂組成物 (A 6) とを 1 / 3 の重量比で 2 軸押出機を用いて混練した。これを樹脂組成物 (A 5) とし単独で用いた。

【0137】樹脂組成物 (A 6) :

ポリアミド 6 12 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 9 (モル比)) 単独

(調製方法) : ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の塩 80 重量% 水溶液に所定量のドデカンジカルボン酸を添加し、窒素置換したオートクレーブ中で加圧 (17.5 kg / cm<sup>2</sup>) 下に加熱 (220℃) し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間要して徐々に昇温 (275℃) し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド 6 12 を得た。得られたポリマーは、分子量 (Mn) 約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 9 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (A 6) とした。

【0138】樹脂組成物 B 1 ~ B 2

熱可塑性樹脂としてポリアミド 6 6 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合物) を用い、下記の樹脂組成物を調製した (B 1 ~ B 2)。なお、MOPACPM 3 の計算は、下記式に基づいて行った。

【0139】NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-C(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C(=O)-OH

樹脂組成物 (B 1) :

ポリアミド 6 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 1 (モル比)) 単独

(調製方法) : モノマーの組み合わせをヘキサメチレンジアミンとアジピン酸として前記 (A 4) と同様の調製方法で分子量 (Mn) 20000 ~ 25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 1 のポリアミド 6 6 を得、これを単独で樹脂組成物 (B 1) とした。

【0140】樹脂組成物 (B 2) :

ポリアミド 6 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 3 (モル比)) 単独

(調製方法) : モノマーの組み合わせをヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とし前記 (A 6) と同様の調製方法で分子量 (Mn) は約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 9 のポリアミド 6 6 を得た。このポリマーと樹脂組成物 (B 1) を 62.5 / 37.5 の重量比で 2 軸押出機により混練し、樹脂組成物 (B 2) とした。

【0141】樹脂組成物 C 1 ~ C 3

熱可塑性樹脂として、ポリアミド 6 (ε-カプロラクタムの開環重合体) を用い、下記の樹脂組成物 (C 1 ~ C 3) を調製した。なお、MOPACPM 3 の計算は、下記式に基づいて行った。

【0142】NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-C(=O)-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-C(=O)-OH

樹脂組成物 (C 1) :

ポリアミド 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 1 (モル比)) 単独

(調製方法) : ε-カプロラクタムの 80 重量% 水溶液を、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で 250 ~ 260℃ に加熱し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間要して徐々に昇温 (275℃) し水分の残渣を系外に排除した後、冷却し、ポリアミド 6 を得た。得られたポリマーは分子量 (Mn) 約 20000 ~ 25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 1 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (C 1) とした。

【0143】樹脂組成物 (C 2) :

ポリアミド 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 3 (モル比)) 単独

(調製方法) : ε-カプロラクタムの 80 重量% 水溶液に所定量のヘキサメチレンジアミンを添加し、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で 250 ~ 260℃ に加熱し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間要して徐々に昇温 (275℃) し、水分の残渣を系外に排除した後、冷却し、ポリアミド 6 を得た。得られたポリマーは、分子量 (Mn) 約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 9 / 1 であった。このポリマーを樹脂組成物 (C 4) とした。この (C 4) と前記樹脂組成物 (C 1) とを重量比 37.5 / 62.5 となるように混練し樹脂組成物 (C 2) とした。

【0144】樹脂組成物 (C 3) :

ポリアミド 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 4 (モル比)) 単独

(調製方法) : 前記 (C 1) と前記 (C 4) を重量比 25 / 75 となるように混練し樹脂組成物 (C 3) とした。

【0145】樹脂組成物 D 1 ~ D 3

熱可塑性樹脂として、ポリアミド 4 6 (ジアミノブタンとアジピン酸の重縮合物) を用い、下記の樹脂組成物 (D 1 ~ D 3) を調製した。なお、MOPACPM 3 の計算は、下記式に基づいて行った。

【0146】NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH-C(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C(=O)-OH

樹脂組成物 (D 1) :

ポリアミド 4 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 1 (モル比)) 単独

樹脂組成物 (D 2) :

ポリアミド 4 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 3 (モル比)) 単独

樹脂組成物 (D 3) :

ポリアミド 4 6 (NH<sub>2</sub> 末端 / COOH 末端 = 1 / 4 (モル比)) 単独

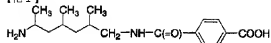
樹脂組成物 E 1 ~ E 3

熱可塑性樹脂として、テレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとの重縮合物 (芳香族ポリアミド A

5)を用い、下記の樹脂組成物(E1~E3)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0147】

【化1】



【0148】樹脂組成物(E1)：

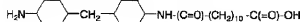
芳香族ポリアミドA5(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1(モル比))単独

(調製方法)：モノマーの組み合わせをトリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸として前記(A4)と同様の調製方法で分子量(Mn)20000~25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/1のポリマーを得、これを単独で樹脂組成物(E1)とした。

【0149】樹脂組成物(E2)：

芳香族ポリアミドA5(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/3(モル比))単独

(調製方法)：モノマーの組み合わせをトリメチルヘキサ



【0153】樹脂組成物(F1)：

脂環族ポリアミドA6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1(モル比))単独

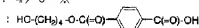
(調製方法)：モノマーの組み合わせをビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとドデカンジカルボン酸として前記(A4)と同様の調製方法で分子量(Mn)20000~25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/1のポリマーを得、これを単独で樹脂組成物(F1)とした。

【0154】樹脂組成物(F2)：

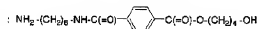
脂環族ポリアミドA6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/2(モル比))単独

(調製方法)：モノマーの組み合わせをビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとドデカンジカルボン酸として前記(A6)と同様の調製方法で分子量(Mn)約20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/9のポリマーを得、これを樹脂組成物(F4)とした。この(F4)と樹脂組成物(F1)を133.4/6 ※

PBTの場合



アミン変性PBTの場合



【0158】樹脂組成物(G1)：

PBT(OH末端/COOH末端=1/1(モル比))単独

(調製方法)：ジメチルテレフタレート14.587k

\*サメチレンジアミンとテレフタル酸として前記(A6)と同様の調製方法で分子量(Mn)約20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/9のポリマーを得、このポリマーを樹脂組成物(E4)とした。このポリマー(E4)と樹脂組成物(E1)とを62.5/37.5の重量比で2軸押出機により混練し、これを樹脂組成物(E2)とした。

【0150】樹脂組成物(E3)：

芳香族ポリアミドA5(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/4(モル比))単独

(調製方法)：前記(E1)と前記(E4)を重量比25/75となるように混練し樹脂組成物(E3)とした。

【0151】樹脂組成物F1~F3

熱可塑性樹脂として、ドデカンジカルボン酸とビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとの重縮合物(脂環族ポリアミドA6)を用い、下記の樹脂組成物(F1~F3)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0152】

【化2】

※6.6の重量比で2軸押出機により混練し、これを樹脂組成物(F2)とした。

【0155】樹脂組成物(F3)：

脂環族ポリアミドA6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/3(モル比))単独

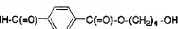
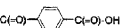
(調製方法)：前記(F4)と前記(F1)を62.5/37.5の重量比で2軸押出機により混練し、これを樹脂組成物(F3)とした。

【0156】樹脂組成物G1~G2

熱可塑性樹脂として、PBT(テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとの重縮合物)、又はアミン変性PBT(前記PBTとヘキサメチレンジアミンとの反応生成物)を用い、下記の樹脂組成物(G1~G2)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0157】

【化3】



g、1.4-ブタンジオール6.767kg、酢酸カルシウム30g、及び酸化アンチモン60gを窒素ガス導管と蒸留用側管とを有する重合釜に仕込み、180℃に過熱し、窒素ガスを少量づつ供給した。メタノールの

流出を確認したところで減圧操作下で徐々に昇温を開始し、徐々に270℃、真空度100Pa以下にまで導いた。エチレングリコールの留出を確認した後、270℃で3時間加熱保持した後、取り出して放冷した。得られたポリマーを樹脂組成物(G1)とした。

【0159】樹脂組成物(G2)：

アミン変性PBT (NH<sub>2</sub>末端/OH末端=1/1 (モル比)) 単独

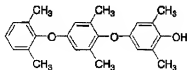
(調製法)：前記(G1)と(G1)に含まれるカルボキシル基と等モルのメチレンジアミンを230℃でニードラーを用いて30分間混練し樹脂組成物(G2)とした。

【0160】樹脂組成物H

ポリ(2,5-ジメチルフェニレンエーテル) (デグサAG(株)製、Vestoran1900) 単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0161】

【化4】



【0162】樹脂組成物I

ポリプロピレン単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0163】CH<sub>3</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

樹脂組成物J

ポリアセタール(ポリプラスチック(株)製、ジュラコンM90) 単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0164】CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>

樹脂組成物K

ポリフェニレンスルフィド(ポリプラスチック(株)製、フォートロン0220A9(無充填品)) 単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0165】C1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C1

樹脂と加硫活性剤を所定の割合で配合し、樹脂組成物(L~P)を調製した。

【0166】樹脂組成物L1~L2

樹脂組成物L1：

(i) ポリアミド612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 100重量部

(ii) 加硫活性剤 (トリメチロールプロパントリメタクリレート) 3重量部

樹脂組成物L2：

(i) ポリアミド612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/9 (モル比)) 100重量部

(ii) 加硫活性剤 (トリメチロールプロパントリメタクリレート) 3重量部

樹脂組成物M1~M2

樹脂組成物(M1)：

(i) ポリアミド6 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 100重量部

(ii) 加硫活性剤 (トリアリルイソシアヌレート) 3重量部

樹脂組成物(M2)：

(i) ポリアミド6 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/4 (モル比)) 100重量部

(ii) 加硫活性剤 (トリアリルイソシアヌレート) 3重量部

樹脂組成物N

(i) 芳香族ポリアミドA5 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/4 (モル比)) 100重量部

(ii) 加硫活性剤 (N, N'-1, 3-フェニレンジアレイミド) 3重量部

樹脂組成物O

(i) PBT (OH末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 100重量部

(ii) 加硫活性剤 (トリメチロールプロパントリメタクリレート) 3重量部

樹脂組成物P

(i) ポリフェニレンスルフィド 100重量部

(ii) 加硫活性剤 (トリアリルイソシアヌレート) 3重量部

[シリコンゴム組成物]

(シリコンゴム組成物R1~R4) シリコンゴムSH851 (東レ・ダウコーニング(株)製) 100重量部に対して、ジクミルパーオキシド(「パークミルD」、日本油脂(株)製) 5重量部を添加して室温下で10分間ロールで混練し、シリコンゴム組成物R1を得た。

【0167】更にトリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部を加えて混練する以外はすべて上記と同様にしてシリコンゴム組成物R2を得た。

【0168】シリコンゴムSH851に代えてシリコンゴム4104U (東レ・ダウコーニング(株)製)を使用する以外は上記組成物R1と同様にしてシリコンゴム組成物R3を得た。

【0169】更にトリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部を加えて混練する以外はすべて上記組成物R3と同様にしてシリコンゴム組成物R4を得た。

【0170】(シリコンゴムVMQ1~3) シリコンゴムVMQ1~3を以下の様にして調製した。

【0171】(A) ジメチルクロロシラン ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) と、(B) メチルビニルクロロシラン

( $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$ ) の所定量混合物を、ジオキサン中、大量の水で加水分解し、生成した塩化水素を水洗して除去する。得られた環状ジメチルシロキサンと直鎖状ジメチルシロキサンの混合物を蒸留して、(C) 環状ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン 4 量体を分離したのち、(C) を水酸化カリウムを触媒として、15℃、窒素雰囲気下で重合反応を進め、重合体を得た。

【0172】VMQ1: (A) と (B) のモル比率を、99.98:0.02 として (C1) 環状ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン 4 量体を得た。この (C1) 100 モルに対して、水酸化カリウム 0.0011 モルの比率で配合し重合を行った。得られた重合体 (シロキサン A) は、極限粘度  $[\eta]$  (25℃、cSt) 測定を行い、 $\log \eta = 7.7$  であったことから平均分子量 290000、重合度 4000 程度とした。また、得られた重合体は、<sup>1</sup>H-NMR により二重結合の定量を行い、平均して 100 繰り返し単位のうち 0.02 個のビニル基、すなわち、平均して一分子あたり 0.8 個のビニル基を有していた。

【0173】また、(A) と (B) のモル比率を、50:50 として (C2) 環状ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン 4 量体を得た。この (C2) 100 モルに対して、水酸化カリウム 0.45 モルの比率で配合し重合を行った。得られた重合体 (シロキサン B) は、ガスクロマトグラフィー (キャピラリーカラム: J & W (株) 製 DURABOND DB-1701、注入温度: クールオンカラム方式 50℃/30 秒で 270℃まで昇温、キャリアーガス: ヘリウム 30 ml/min、検出器: FID) により分析を行い、重合度約 10 であり、また、<sup>1</sup>H-NMR により二重結合の定量を行い、平均して 100 繰り返し単位のうち 50 個のビニル基、すなわち平均して一分子あたり 5 個のビニル基を有していた。これらシロキサン A とシロキサン B を重量比で 47:53 の比率で混合し、平均して一分子あたりの二重結合量が 2.96 個の VMQ1 とした。

【0174】VMQ2: (A) と (B) のモル比率を、90:10 として (C3) 環状ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン 4 量体を得た。この (C3) 100 モルに対して、水酸化カリウム 0.044 モルの比率で配合し重合を行った。得られた重合体 (シロキサン C) は、極限粘度  $[\eta]$  (25℃、cSt) 測定を行い、 $\log \eta = 2.07$  であったことから平均分子量 7400、重合度 100 とした。また、得られた重合体は、<sup>1</sup>H-NMR により二重結合の定量を行い、平均して 100 繰り返し単位のうち 11 個のビニル基、すなわち、平均して一分子あたり 11 個のビニル基を有していた。これらシロキサン A とシロキサン C を重量比で 98:2 の比率で混合し、平均して一分子あたりの二重結合量が 1 個の VMQ2 とした。

【0175】VMQ3: (A) と (B) のモル比率を、99.98:0.02 として (C1) 環状ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン 4 量体を得た。この (C1) 100 モルに対して、水酸化カリウム 0.0045 モルの比率で配合し重合を行った。得られた重合体 (シロキサン D) は、極限粘度  $[\eta]$  (25℃、cSt) 測定を行い、 $\log \eta = 4.3$  であったことから平均分子量 74000、重合度 1000 程度とした。また、得られた重合体中のビニル量は、<sup>1</sup>H-NMR により二重結合の定量を行い、平均して 100 繰り返し単位のうち 0.02 個のビニル基、すなわち、平均して一分子あたり 0.2 個のビニル基を有していた。シロキサン C とシロキサン D を重量比で 4:96 の比率で混合し、平均して一分子あたりの二重結合量が 0.65 の VMQ3 とした。

【0176】VMQ4: シロキサン D を用いた。

【0177】(シリコーンゴム組成物 R5~12) 上記シリコーンゴム VMQ1~4 に、表 5 に示す処方に従い乾式シリカ粉末 (「アエロジル 130」、日本アエロジル (Degussa) (株) 製) 又は湿式シリカ粉末 (「ニップシール VN3」、日本シリカ (株) 製)、及び有機過酸化水素ジメチルパーオキシド (「パークミル D」、日本油脂 (株) 製) を添加し、必要に応じて加硫活性剤トリメチロールプロパントリメタクリレートを加え、室温下で 10 分間ロールを用いて混合練練し、シリコーンゴム組成物 R5~12 を得た。

【0178】[接着試験] 上記樹脂組成物を用いて射出成形により 100 mm × 100 mm × 4 mm の平板を作製した。この平板を金型内に水平に装着した後、その上部に 40 g のシリコーンゴム組成物を覆層し、プレス成型機を用いて圧力 300 kg/cm<sup>2</sup> (30 MPa)、温度 140℃の条件下で 10 分間加硫した。加硫終了後、樹脂とシリコーンゴムが覆層された平板を金型から取り出し、樹脂部材とゴム部材間の接着力を剝離試験により測定した。

【0179】剝離試験の結果を以下の様に分類して接着強度を評価した。

【0180】A: 極めて強固に接着しており、凝集破壊する。

【0181】B: 界面破壊するものの強固に接着している。

【0182】C: 樹脂部材とゴム部材が界面において粘着している。

【0183】D: 樹脂部材とゴム部材が界面において容易に剝離する。

【結果】実施例及び比較例の評価の結果を表 1~4 及び表 6~13 に示した。なお、表中、「1 分子中の活性原子の個数」は、MOPAC PM3 の計算で得られた熱可塑性樹脂 1 分子中の活性原子 (S20、006) の個数を示す。また、前記計算において、E<sub>c</sub> は -8 eV (ラ

ジカル発生剤が有機過酸化物の場合)とした。

\*【表1】

【0184】

\*

表1

未加硫シリコンゴム組成物 R 1			
熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着力度	
実施例 1	A 1	7. 2個	B
実施例 2	A 2	7. 2個	B
実施例 3	A 3	7. 2個	B
実施例 4	A 4	4個	B
実施例 5	A 5	2. 4個	B
比較例 1	A 6	0. 8個	D
実施例 6	B 1	2個	B
比較例 2	B 2	1個	D
実施例 7	C 1	7. 2個	B
実施例 8	C 2	2個	B
比較例 3	C 3	1. 6個	D
実施例 9	D 1	4個	B
実施例 10	D 2	2個	B
比較例 4	D 3	1. 6個	D
実施例 11	E 1	5個以上	B
実施例 12	E 2	4個以上	B
実施例 13	E 3	3. 8個以上	B
実施例 14	F 1	3個	B
実施例 15	F 2	2個	B
比較例 5	F 3	1. 2個	D
実施例 16	G 2	4個	B
実施例 17	H	6個以上	B
実施例 18	I	9個以上	B
実施例 19	J	6個以上	B
実施例 20	L 1	4個	A
実施例 21	L 2	0. 8個	C

【0185】

※ ※【表2】

表2

未加硫シリコンゴム組成物 R 2			
熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着力度	
実施例 2 2	A 1	7. 2個	A
実施例 2 3	A 2	7. 2個	A
実施例 2 4	A 3	7. 2個	A
実施例 2 5	A 4	4個	A
実施例 2 6	A 5	2. 4個	A
実施例 2 7	A 6	0. 8個	C
実施例 2 8	B 1	2個	B
実施例 2 9	B 2	1個	C
実施例 3 0	C 1	7. 2個	A
実施例 3 1	C 2	2個	B
実施例 3 2	C 3	1. 6個	C
実施例 3 3	D 1	4個	B
実施例 3 4	D 2	2個	B
実施例 3 5	D 3	1. 6個	C
実施例 3 6	E 1	5個以上	A
実施例 3 7	E 2	4個以上	A
実施例 3 8	E 3	3. 8個以上	A
実施例 3 9	F 1	3個	A
実施例 4 0	F 2	2個	A
実施例 4 1	F 3	1. 2個	C
実施例 4 2	G 2	4個	A
実施例 4 3	H	6個以上	A
実施例 4 4	I	9個以上	B
実施例 4 5	J	6個以上	A
実施例 4 6	L 1	4個	A
実施例 4 7	L 2	0. 8個	B

【0186】

【表3】

表3

未加硫シリコンゴム組成物 R 3			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例 4 8	A 1	7. 2個	A
実施例 4 9	A 2	7. 2個	A
実施例 5 0	A 3	7. 2個	A
実施例 5 1	A 4	4個	B
実施例 5 2	A 5	2. 4個	B
実施例 5 3	A 6	0. 8個	C
実施例 5 4	B 1	2個	B
比較例 6	B 2	1個	D
実施例 5 5	C 1	7. 2個	B
実施例 5 6	C 2	2個	B
比較例 7	C 3	1. 6個	D
実施例 5 7	D 1	4個	B
実施例 5 8	D 2	2個	B
比較例 8	D 3	1. 6個	D
実施例 6 0	E 1	5個以上	B
実施例 6 1	E 2	4個以上	B
実施例 6 2	E 3	3. 8個以上	B
実施例 6 3	F 1	3個	A
実施例 6 4	F 2	2個	A
比較例 9	F 3	1. 2個	D
実施例 6 5	G 2	4個	B
実施例 6 6	H	6個以上	A
実施例 6 7	I	9個以上	B
実施例 6 8	J	6個以上	B
実施例 6 9	L 1	4個	A
実施例 7 0	L 2	0. 8個	B

【0187】

\* \* 【表4】

表4

未加硫シリコンゴム組成物 R 4			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例 7 1	A 1	7. 2個	A
実施例 7 2	A 2	7. 2個	A
実施例 7 3	A 3	7. 2個	A
実施例 7 4	A 4	4個	A
実施例 7 5	A 5	2. 4個	A
実施例 7 6	A 6	0. 8個	C
実施例 7 7	B 1	2個	A
実施例 7 8	B 2	1個	C
実施例 7 9	C 1	7. 2個	A
実施例 8 0	C 2	2個	A
実施例 8 1	C 3	1. 6個	C
実施例 8 2	D 1	4個	A
実施例 8 3	D 2	2個	B
実施例 8 4	D 3	1. 6個	C
実施例 8 5	E 1	5個以上	A
実施例 8 6	E 2	4個以上	A
実施例 8 7	E 3	3. 8個以上	A
実施例 8 8	F 1	3個	A
実施例 8 9	F 2	2個	A
実施例 9 0	F 3	1. 2個	C
実施例 9 1	G 2	4個	A
実施例 9 2	H	6個以上	A
実施例 9 3	I	9個以上	B
実施例 9 4	J	6個以上	A
実施例 9 5	L 1	4個	A
実施例 9 6	L 2	0. 8個	A

【0188】

【表5】



表 5

ゴム組成物	処方 No.	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12
	シリコンゴムの種類	VMQ1	VMQ2	VMQ2	VMQ2	VMQ3	VMQ3	VMQ3	VMQ4
	重合割合 (モル%)	2.96	1.03	1.60	1.00	0.85	0.85	0.66	0.20
	ゴムの使用量 (重量部)	60	60	60	60	60	60	60	60
	シリカ粉末の種類 (重量部)	乾式	乾式	乾式	湿式	乾式	乾式	湿式	乾式
	シリカ粉末の使用量	40	40	40	40	40	40	40	40
	過酸化剤 (重量部)	4	4	1	1	4	1	1	4
	加硫活性化剤 (重量部)	-	-	0.5	0.5	-	0.5	0.5	-

【0189】

\*10\*【表6】

表 6

未加硫シリコンゴム組成物 R 5			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の数	接着力強度
実施例 97	A1	7, 2個	A
実施例 98	A4	4個	A
実施例 99	A5	0, 8個	C
実施例 100	B1	2個	B
実施例 101	C1	7, 2個	B
実施例 102	F1	3個	A
実施例 103	G1	0個	B
実施例 104	H	6個以上	A
実施例 105	K	2個以上	B
実施例 106	L1	4個	A
実施例 107	L2	0, 8個	B
実施例 108	M1	7, 2個	A
実施例 109	M2	1, 6個	B
実施例 110	N	3, 8個	A
実施例 111	O	0個	A
実施例 112	P	2個以上	A

【0190】

※ ※【表7】

表 7

未加硫シリコンゴム組成物 R 6			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の数	接着力強度
実施例 113	A4	4個	B
実施例 114	A5	0, 8個	C
実施例 115	B1	2個	B
実施例 116	C1	7, 2個	B
実施例 117	G1	0個	C
実施例 118	H	6個以上	B
実施例 119	K	2個以上	B
実施例 120	L1	4個	A
実施例 121	L2	0, 8個	B
実施例 122	M1	7, 2個	A
実施例 123	M2	1, 6個	B
実施例 124	N	3, 8個	B
実施例 125	O	0個	A
実施例 126	P	2個以上	A

【0191】

【表8】

表8

未加硫シリコンゴム組成物 R 7			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例127	A4	4個	A
実施例128	A6	0.8個	B
実施例129	B1	2個	A
実施例130	C1	7.2個	A
実施例131	G1	0個	A
実施例132	H	6個以上	A
実施例133	K	2個以上	A
実施例134	L1	4個	A
実施例135	L2	0.8個	A
実施例136	M1	7.2個	A
実施例137	M2	1.6個	A
実施例138	N	3.8個	A
実施例139	O	0個	A
実施例140	P	2個以上	A

【0192】

\* \* 【表9】

表9

未加硫シリコンゴム組成物 R 8			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例141	A4	4個	B
実施例142	A6	0.8個	B
実施例143	B1	2個	B
実施例144	C1	7.2個	B
実施例145	G1	0個	B
実施例146	H	6個以上	B
実施例147	K	2個以上	B
実施例148	L1	4個	A
実施例149	L2	0.8個	C
実施例150	M1	7.2個	A
実施例151	M2	1.6個	C
実施例152	N	3.8個	B
実施例153	O	0個	A
実施例154	P	2個以上	A

【0193】

※30※ 【表10】

表10

未加硫シリコンゴム組成物 R 9			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例155	A1	7.2個	A
実施例156	A4	4個	B
比較例10	A6	0.8個	D
実施例157	B1	2個	B
実施例158	C1	7.2個	B
実施例159	F1	3個	A
実施例160	G1	0個	C
実施例161	H	6個以上	B
実施例162	K	2個以上	C
実施例163	L1	4個	A
実施例164	L2	0.8個	C
実施例165	M1	7.2個	A
実施例166	N	3.8個	B
実施例167	O	0個	A
実施例168	P	2個以上	A

【0194】

【表11】

表 11

未加硫シリコンゴム組成物 R10			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例 169	A4	4個	A
実施例 170	A6	0.8個	B
実施例 171	B1	2個	B
実施例 172	C1	7.2個	A
実施例 173	G1	0個	A
実施例 174	H	6個以上	A
実施例 175	K	2個以上	A
実施例 176	L1	4個	A
実施例 177	L2	0.8個	B
実施例 178	M1	7.2個	A
実施例 179	M2	1.6個	B
実施例 180	N	3.8個	A
実施例 181	O	0個	A
実施例 182	P	2個以上	A

【0195】

\* \* 【表 12】

表 12

未加硫シリコンゴム組成物 R11			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例 183	A4	4個	B
実施例 184	A6	0.8個	B
実施例 185	B1	2個	B
実施例 186	C1	7.2個	C
実施例 187	G1	0個	B
実施例 188	H	6個以上	C
実施例 189	K	2個以上	B
実施例 190	L1	4個	B
実施例 191	L2	0.8個	C
実施例 192	M1	7.2個	B
実施例 193	M2	1.6個	C
実施例 194	N	3.8個	B
実施例 195	O	0個	B
実施例 196	P	2個以上	B

【0196】

※30※ 【表 13】

表 13

未加硫シリコンゴム組成物 R12			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例 197	A1	7.2個	C
実施例 198	A4	4個	C
比較例 11	A6	0.8個	D
実施例 199	B1	2個	C
実施例 200	C1	7.2個	C
実施例 201	F1	3個	C
実施例 202	G1	0個	C
実施例 203	H	6個以上	C
実施例 204	L1	4個	B
実施例 205	M1	7.2個	B
実施例 206	N	3.8個	C
実施例 207	O	0個	A
実施例 208	P	2個以上	B

【0197】表1～表4及び表6～表13から明らかなように、比較例では、樹脂部材とシリコンゴム部材と

の界面で剥離するのに対して、実施例では、樹脂部材とシリコンゴム部材とが界面で接着又は粘着した。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B 2 9 K 105:24

C 0 8 L 83:04

識別記号

F I

B 2 9 K 105:24

C 0 8 L 83:04

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4F071 AA02B AA10B AA14B AA23B  
 AA33A AA42A AA43A AA43B  
 AA50B AA51B AA53B AA54A  
 AA54B AA55A AA59A AA60B  
 AA62B AA64B AA67B AB26B  
 AC10A AC12A AE02A AE03A  
 AE06A AG05 AH07 AH11  
 CA01 CB04 CH06 CD01 CD03  
 4F100 AA20A AA20H AK01B AK03B  
 AK12B AK14B AK23B AK41B  
 AK44B AK45B AK46B AK48B  
 AK49B AK51B AK52A AK54B  
 AK55B AK56B AK57B AK62B  
 AK66B AL09B AN02A BA02  
 CA03A CA03B CA30A EJ05A  
 EJ06A GB32 GB51 JB16B  
 JK06 JL11 YY00B  
 4F203 AA45 AA48 AB04 AB17 DA11  
 DA12 DE01 DC01